

Homohyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Henning Regenstein
aus Cammin/Rostock

Marburg/Lahn 1974

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Homohyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Henning Regenstein
aus Cammin/Rostock

Marburg/Lahn 1974

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am:

Tag der mündlichen Prüfung am:

Berichterstatter:

Mitberichterstatter:

15. Juni 1974

26. Juni 1974

Prof.Dr. A.Berndt

Prof.Dr. H.G.Aurich

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A <u>Einleitung - Problemstellung</u>	1
B <u>Homohyperkonjugation in verdrehten Allylradikalen</u>	6
B 1 Das um 90° verdrehte 1,1-Di-tert.-butyl-2-methyl-allylradikal <u>8</u>	6
B 2 Darstellung des Oxalsäure-bis-(1,1-di-tert.-butyl-2-methyl-allyl- esters) <u>9</u>	8
B 3.1 ESR-Spektrum des 1,1-Di-tert.-butyl-2-methyl-allylradikals <u>8</u>	8
B 3.2 ESR-Spektrum des in den tert.-Butylgruppen perdeuterierten Allylradikals <u>8a</u>	10
B 4 Spindichteverteilung und Stereochemie des Allylradikals <u>8</u>	12
B 5 Versuche zur experimentellen Zuordnung der H-Kopplungs- konstanten an C_3	15
B 5.1 Ersatz des H_a durch die CH_2 -Gruppe eines Ringsystems	15
B 5.1.1 Darstellung der Di-tert.-butyl-cyclohexenyl- und-cyclopentenyl- methylradikale <u>14</u> und <u>15</u>	15
B 5.1.2. Darstellung des in den tert.-Butylgruppen perdeuterierten Analogen <u>14a</u>	19
B 5.1.3. Darstellung des Di-tert.-butyl-(2,6,6- d_3)-cyclohexenyl- methylradikals <u>14b</u>	22
B 5.2 Ersatz der Protonen H_a , H_b durch Methylgruppen	24
B 5.3 Weitere Versuche zur experimentellen Zuordnung der H-Kopplungskonstanten an C_3	25
B 5.3.1. Versuch zur Darstellung des Oxalsäure-bis-(1,1,2-tri-tert.- butyl-allylesters) <u>26</u> und des Oxalsäure-bis-(1,1-di-tert.- butyl-2-phenyl-allylesters) <u>30</u>	27

		Seite
B 6	Zuordnung der H-Kopplungskonstanten an C ₃	29
B 7	Diskussion der Kopplungskonstanten für H _a , H _b	29
C	Hyperkonjugation in verdrehten Allylradikalen	34
C 1	C-C-Hyperkonjugation	34
C 1.1	Das in den tert.-Butylgruppen perdeuterierte Allylradikal <u>8a</u>	35
C 2	C-H-Hyperkonjugation	37
C 2.1	Umsetzung des Oxalsäure-bis-(1,1-di-tert.-butyl-3,3-di-methyl-allylesters) <u>36</u> mit K/Na-Legierung	38
C 2.2	Darstellung des Oxalsäure-bis-(1,1,3-tri-tert.-butyl-3-methyl-allylesters) <u>39</u> und des in den α -tert.-Butylgruppen perdeuterierten Analogen <u>39a</u>	39
C 2.3	ESR-Spektren des 1,1,3-Tri-tert.-butyl-3-methyl-allylradikals <u>40</u> und des in den α -tert.-Butylgruppen perdeuterierten Analogen <u>40a</u>	40
C 3	Tabellarische Zusammenfassung der H- und ¹³ C-Kopplungskonstanten der vermessenen Allylradikale	45
D	Homohyperkonjugation in Anionradikalen verdrehter Nitrodiene	47
D 1.1	Darstellung des 1-Nitro-3-tert.-butyl-2-methyl-butadien-1,3 <u>45</u>	47
D 1.2	ESR-Spektrum des AR <u>45a</u>	48
D 1.3	Diskussion der Kopplungskonstanten des AR <u>45a</u>	51
D 1.4	Unerwartete Lösungsmittelabhängigkeit der H-Kopplungskonstanten an C ₄	52

D 2	Versuche zur Darstellung eines ebenen Nitrobutadiens	54
D 2.1	Versuche zur Darstellung von 1-Nitro-2-tert.-butyl-butadien-1,3 <u>46</u>	55
D 2.2	ESR-Spektrum des AR eines Nitroolefins <u>62</u> mit β -ständiger Dioxolangruppe	60
D 2.3	ESR-Spektrum des AR des 1-Nitro-2-tert.-butyl-propenals <u>57</u>	62
F	Homohyperkonjugation in p-Nitrostyrol-Anionradikalen	66
F 1	Darstellung von p-Nitro- α -tert.-butyl-styrol <u>66</u>	67
F 2	ESR-Spektrum des p-Nitro- α -tert-butyl-styrol-AR <u>66a</u>	68
F 3	Lösungsmittelabhängigkeit der H-Kopplungskonstanten an C_2 in <u>66a</u>	70
F	Homohyperkonjugation in p-Vinylphenoxylen	74
F 1	ESR-Spektrum des p-(α -tert.-Butyl-vinyl)-phenoxyls <u>72a</u>	75
F 2	Darstellung des p-(α -tert.-Butyl- β -methyl-vinyl)-phenols <u>76</u>	77
F 3	Diskussion der ESR-Daten der Vinylphenoxye <u>72a</u> und <u>76a</u>	77
G	Homohyperkonjugation in verdrehten Vinyl-tert.-butyl-nitroxiden	80
G 1	Darstellung der verdrehten Nitroxide	80
G 2	ESR-Spektrum der Vinylnitroxide <u>78-80</u>	81
G 3	Folgeradikal von <u>79</u>	85

H	Zusammenfassung	87
I	Experimenteller Teil	90
I 1	Vorbemerkungen	90
I 2	Ausgangsverbindungen	91
I 3	Darstellung der Radikallösungen	92
I 4	Darstellung der Oxalsäurediester	93
I 5	1-Brom-1-tert.-butyl-äthylen <u>28</u>	96
I 6	2-tert.-Butyl-3-methyl-buten-3-ol-2 <u>49</u>	96
I 7	2-tert.-Butyl-3-methyl-butadien-1,3 <u>47</u>	97
I 8	1-Nitro-3-tert.-butyl-2-methyl-butadien-1,3 <u>45</u>	97
I 9	2-tert.-Butyl-butadien-1,3 <u>51</u>	98
I 10	2-tert.-Butyl-propenal <u>58</u>	98
I 11	2-tert.-Butyl-propenal-äthylenacetal <u>59</u>	99
I 12	Umsetzung des Aldehyds <u>58</u> mit N_2O_4	99
I 13	Umsetzung des Dioxolans <u>59</u> mit N_2O_4	100
I 13.1	1,2-Dinitro-3-tert.-butyl-propenal-3-äthylen-acetal <u>60</u>	100
I 13.2	1-Nitro-2-tert.-butyl-2-hydroxy-propenal-3-äthylen-acetal <u>61</u>	100
I 14 a,b	1-Nitro-2-tert.-butyl-propenal-äthylenacetal <u>62</u>	101
I 14 c	ESR-Kopplungskonstanten des AR <u>62a</u> in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität	102
I 15	tert.-Butyl-glyoxal-äthylenacetal <u>63</u>	102
I 16	1-Nitro-2-tert.-butyl-propenal <u>57</u>	102

	Seite
I 17 Versuche zur Olefinierung von <u>57</u>	103
I 18 α -tert.-Butyl-styrol <u>68</u>	103
I 19 1, 2-Dibrom-1-tert.-butyl-1-(p-nitrophenyl)-äthan <u>70</u>	103
I 20 p-Nitro- α -tert.-butyl-styrol <u>66</u>	104
I 21.1 Umsetzungen von 3, 5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-acetophenonen mit Grignard-Reagenzien	104
I 21.2 Dehydratisierung der Carbinole	105
I 22 Umsetzungen von ---NO mit Li C(R)=CH_2	105
K <u>Literaturverzeichnis</u>	107

Allgemeine Hinweise

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen fortlaufend mit unterstrichenen arabischen Zahlen nummeriert.

Die hochgestellten Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

Im Text und in den Formelbildern werden folgende Abkürzungen benutzt:

AR = Anionradikal (e)

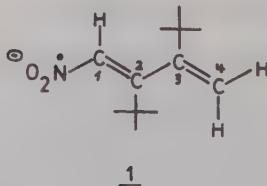
--- = tert.-Butylgruppe

ϕ = Phenylrest

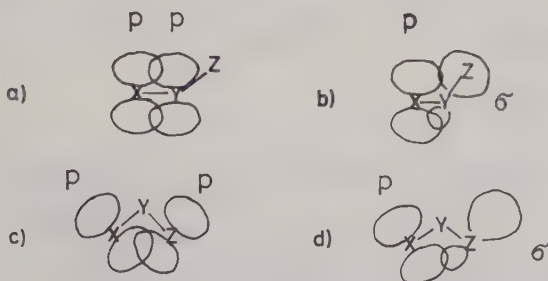
A) Einleitung - Problemstellung

ESR-Kopplungskonstanten von Protonen, die an ein π -Zentrum C_i gebunden sind, sind der π -Spindichte an diesem π -Zentrum direkt proportional. Diese Proportionalität, die in der McConnell-Beziehung ¹⁾ wiedergegeben wird, beruht auf Spinpolarisation. Für zwei Protonen, die an das gleiche π -Zentrum gebunden sind, findet man daher stets gleiche oder sehr ähnliche ESR-Kopplungskonstanten. Das Verhältnis dieser Kopplungskonstanten liegt also nahe 1,0. (Beispiele siehe Tabelle 3, S.30)

Für die Kopplungskonstanten der Protonen an C_4 im Nitrodien AR 1 wurden dagegen mit 1,7 G bzw. $\leq 0,5$ G erheblich verschiedene Werte gefunden ²⁾. Das ungewöhnlich große Verhältnis (3,4) dieser Kopplungskonstanten von zwei Protonen am gleichen π -Zentrum wurde auf Homohyperkonjugation, eine spezielle Art von π - σ -Delokalisierung, zurückgeführt ²⁾.



Die für diese Delokalisierung notwendige Überlappung und die Namensbildung wird durch folgende Skizzen erläutert;

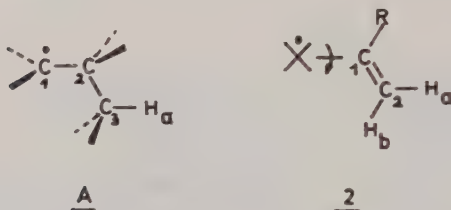


Konjugation beruht auf der Überlappung des p-Orbitals an X mit dem p-Orbital des benachbarten Atoms Y (a), Hyperkonjugation dagegen auf Überlappung eines p-Orbitals an X mit dem σ -Orbital Y-Z (b) ³⁾. Unter Homokonjugation ⁴⁾ versteht man analog die Überlappung von p-Orbitalen an nicht benachbarten Atomen X, Z (c) und Homohyperkonjugation ⁵⁾ beruht auf der Überlappung eines p-Orbitals an X mit einem σ -Orbital an einem nicht benachbarten Atom Z (d).

Voraussetzung für Homohyperkonjugation ist also eine "W"-förmige Anordnung der überlappenden p- und σ -Orbitale, wie sie im einfachsten Fall in der Konformation A des n-Propylradikals vorliegt. Das "W" wird hier vom p-Orbital an C₁, den C₁ - C₂, C₂ - C₃ und C₃ - H_a - σ -Orbitalen gebildet.

Da diese "W"-förmige Anordnung von p- und σ -Orbitalen im starren Bicyclen verwirklicht ist, wurde Homohyperkonjugation zuerst an bicyclischen Radikalen ESR-spektroskopisch nachgewiesen ^{5, 6)}. NMR-Messungen an stabilen Radikalen dieses Typs ergaben ein positives Vorzeichen für die Kopplungskonstanten der Protonen in "W"-Stellung ^{7a)}.

In "W"-förmiger Anordnung stehen auch das p-Orbital an X und das σ -Orbital $C_2 - H_a$ in stark verdrehten π -Radikalen des Typs 2.



Für diese Radikale 2 lassen sich zwei bzw. drei Fälle der Verdrehung um die $X - C_1$ -Bindung unterscheiden:

- a) 2 ist um 90° verdreht. Dann gelangt keine π -Spindichte an C_2 und der Anteil durch Spinpolarisation an $a_{C_2}^H$ ist gleich Null. Die H-Kopplungskonstanten an C_2 beruhen allein auf Homohyperkonjugation, wobei die Kopplungskonstanten des Protons H_a wegen der "W"-Anordnung größer ist (s.S. 32).

$$a_{H_a} > a_{H_b}$$

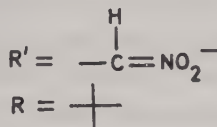
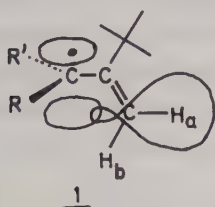
- b) 2 ist stark, aber nicht um 90° verdreht. Die π -Spindichte hat an C_2 einen endlichen Wert. Die H-Kopplungskonstanten an C_2 werden durch einen Anteil von Spinpolarisation und Homohyperkonjugation bestimmt. Da Spinpolarisation im Gegensatz zu Homohyperkonjugation zu H-Kopplungskonstanten mit negativem Vorzeichen führt, kompensieren sich ihre Anteile an a_{H_a} teilweise.

$$a_{H_a} < a_{H_b}$$

- c) 2 ist eben. Der Anteil an den Kopplungskonstanten $a_{C_2}^H$ durch Homohyperkonjugation ist Null, da die für diese $\pi - \sigma$ -Delokalisierung relevanten Orbitale senkrecht zueinander stehen. Die Kopplungskonstanten $a_{C_2}^H$ werden allein durch Spinpolarisation bestimmt.

$$a_{H_a} = a_{H_b}$$

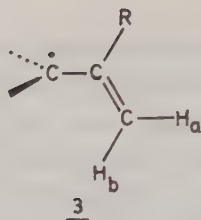
Das AR 1 ist das erste experimentell realisierte Beispiel für den Fall b (2 mit: $X = -C(R) = \dot{C}HNO_2^-$, $R = \text{---}$). Da es ähnlich stark um die $C_2 - C_3$ -Bindung verdreht sein muß, wie das 2,3-Di-tert.-butyl-butadien-1,3 ($\varphi = 60^\circ$ ⁸⁾), sind die geometrischen Voraussetzungen für eine Überlappung des p-Orbitals an C_2 mit dem $\sigma-C_4 - H_a$ -Bindungsorbital zum Teil gegeben. Wegen der Verdrehung um 60° liegen p- und σ -Orbitale nicht in einer Ebene.



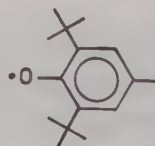
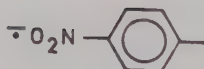
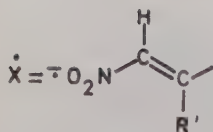
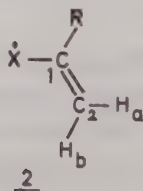
Zu dem positiven Anteil an der Kopplungskonstante von H_a durch Homohyperkonjugation kommt in 1 ein negativer Anteil durch die Spinpolarisation hinzu, da die Spindichte an C_4 bei einer Verdrehung von ca. 60° endlich ist. Die Kopplungskonstante des Protons H_b wird weitgehend von der Spindichte an C_4 bestimmt.

Diese Deutung des großen Unterschiedes in den H-Kopplungskonstanten an C_4 durch Homohyperkonjugation sollte an weiteren Radikalen des Typs 2 mit verschiedener Verdrehung um $X - C_1$ überprüft werden.

Prototyp eines extrem verdrehten π -Radikals ist das um 90° verdrehte Allylradikal 3, bei dem optimale Voraussetzungen für Homohyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen vorliegen. Erstens erfüllt 3 die geometrische Voraussetzung der planaren "W"-Anordnung von p- und σ -Orbitalen, zweitens beträgt die Spindichte am π -Zentrum C_1 Eins, so daß maximale π - σ -Delokalisierung möglich ist. Die Kopplungskonstanten der Protonen H_a , H_b an C_3 werden, wie im n-Propylradikal, nur durch Homohyperkonjugation bestimmt.



Eine Bestätigung für das Auftreten von Homohyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen wäre der Nachweis, daß sich das Verhältnis der H-Kopplungskonstanten von Protonen am gleichen π -Zentrum Eins nähert, wenn die Verdrillung in Radikalen gleicher Klasse kleiner wird. Um diesen Nachweis zu führen, sollten folgende Verbindungen des Typs 2 synthetisiert werden:

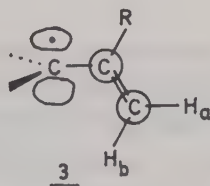
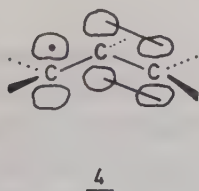


In diesen Verbindungen sollte durch Variation der Reste X und/oder R die Verdrillung um die $X - C_1$ -Bindung sukzessiv herabgesetzt werden können.

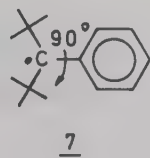
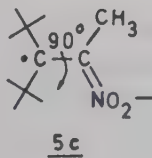
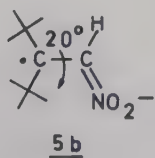
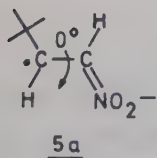
B) Homohyperkonjugation in verdrehten Allylradikalen

B 1) Das um 90° verdrehte 1,1-Di-tert.-butyl-2-methyl-allylradikal 8

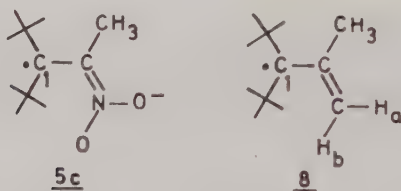
Im ebenen Allylradikal 4 sind die geometrischen Bedingungen für π - π -Delokalisierung optimal. Da die Achsen der p-Orbitale senkrecht zu der Ebene der σ -Bindungen stehen, ist π - σ -Delokalisierung nicht möglich. Im verdrehten Allylradikal 3 stehen die p-Orbitale nicht mehr senkrecht zu den σ -Orbitalen, π - σ -Delokalisierung gewinnt mit steigender Verdrehung an Bedeutung und erreicht bei 90° Verdrehung, wenn π - π -Delokalisierung auf Null abgefallen ist, ihr Maximum.



Verdrehung kann in einem π -System durch sterische Hinderung hervorgerufen werden, wie z. B. in der Reihe der Anionradikale (AR) der 1-Nitro-1-alkene 5 und im 1,1-Di-tert.-butyl-benzylradikal 7. So ist das AR 5a eben⁹⁾, die Einführung einer zweiten tert.-Butylgruppe an C₁ im AR 5b bewirkt eine Verdrehung um 20° ³⁾. Wird zusätzlich das Proton an C₂ durch eine Methylgruppe substituiert (5c), so steigt die Verdrehung auf 90° ³⁾.



Die Verdrillung im substituierten Benzylradikal 7 beträgt ebenfalls 90° ¹⁰⁾. Wird im "Azaallyl"-Radikal 5c die $=\text{NO}_2$ -Gruppe durch die $=\text{CH}_2$ -Gruppe ersetzt, erhält man das Allylradikal 8, das abgesehen von dem Austausch der genannten Gruppen die gleiche sterische Hinderung wie 5c aufweist.



Falls 8 ähnlich stark verdrillt ist wie 5c, sollte auch die Radikalstabilität der Radikale 5c und 8 vergleichbar sein. Beim AR 5c ist die Reaktivität gegenüber der der unsubstituierten Alkylradikale durch die beiden tert.-Butylgruppen am π -Zentrum C_1 so weit verringert, daß 5c bei Raumtemperatur stundenlang haltbar ist. Die tert.-Butylgruppen an C_1 haben einen stabilisierenden Einfluß, indem sie die Reaktivität des Radikals durch sterische Abschirmung herabsetzen. Nach diesem Prinzip der sterischen Abschirmung von π -Zentren hoher Spindichte konnte auch eine Stabilisierung des Methylradikals erreicht werden: das Di- und Tri-tert.-butyl-methylradikal ist in Lösung bis zu -30° stabil ¹¹⁾.

Das Allylradikal 8 sollte analog zur Darstellung des Benzylradikals 7 ¹⁰⁾ aus dem Oxalsäuredibenzylester 6 durch Umsetzung des Oxalesters 9 mit K/Na-Legierung in Benzol zugänglich sein.

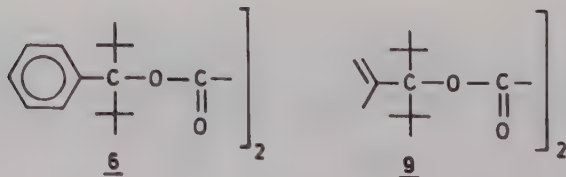




Abb.1: (oben) ESR-Spektrum des 1,1-Di-tert.-butyl-2-methyl-allylradikals 8
in Benzol bei 25^o;
(unten) Simulation (Linienbreite: 0,04 G).

Diese Kopplungskonstanten und der g-Faktor von 2,0025 beweisen die Konstitution des Radikals 8. (g-Faktoren in der Größenordnung von 2,0025 sind typisch für substituierte Methylradikale ¹⁴⁾.)

Im ESR-Spektrum von 8a (Abb.2 oben) erkennt man, wie im ESR-Spektrum von 8, eine große Dublettaufspaltung, deren Komponenten im Spektrum von 8a deutlich in ein Quintett aufgespalten sind. Dieses Quintett wird durch die 3 äquivalenten Methylprotonen und ein weiteres Proton an C_3 mit sehr ähnlicher Kopplungskonstante wie die der Methylprotonen verursacht. Im Radikal 8 ist diese Quintettstruktur durch die große Kopplung der 18 tert.-Butyl-protonen verdeckt.

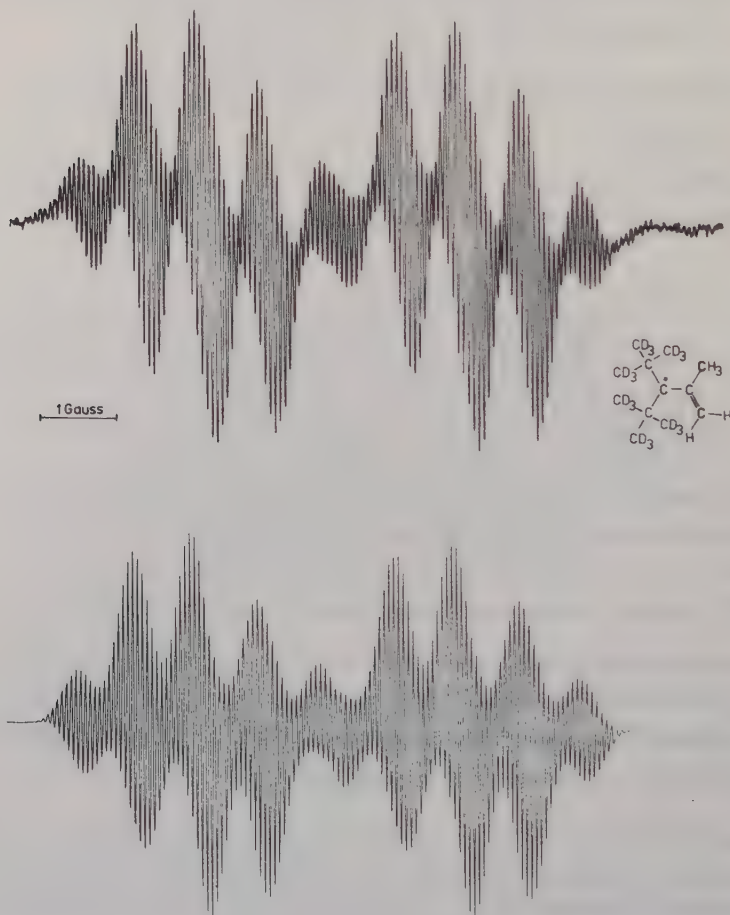


Abb.2: (oben) ESR-Spektrum des 1,1-Di-([d₉]-tert.-butyl)-2-methyl-allyl-radikals, in Benzol bei 25°;
(unten) Simulation (Linienbreite: 0,03 G).

Die Kopplungskonstanten von 8a, mit denen sich das ESR-Spektrum simulieren läßt (Abb.2 unten), sind in der Tabelle 1 mit den Kopplungskonstanten der Radikale 8 und 4 zusammengefaßt.

Tabelle 1: H-Kopplungskonstanten der Allylradikale 8, 8a, 4, in Gauss

	<u>8</u>	$R = C(CH_3)_3$	$R' = CH_3$
$R_2 \overset{\cdot}{C}_1 - C_2(R') = CH_3$	<u>8a</u>	$R = C(CD_3)_3$	$R' = CH_3$
	<u>4</u>	$R = R' = H$	

$a^H [G]$	H_a	H_b	CH_3	tert.-butyl	Verhältnis H_a / H_b
<u>8</u>	3,4	0,96	0,71	0,45	3,5
<u>8a</u>	3,3	0,92	0,75	0,07	3,5
<u>4</u>	14,8	13,9	--	--	1,04

Für die Kopplungskonstanten des Allylradikals 8a findet man praktisch die gleichen Werte, wie sie für das Allylradikal 8 ermittelt wurden. Daraus folgt, daß die Analyse des Spektrums von 8 richtig ist.

B 4) Spindichteverteilung und Stereochemie des Allylradikals 8

In den substituierten Allylradikalen 8 und 8a findet man für die Protonen an C_3 die Kopplungskonstanten von 3,4 G bzw. 0,96 G und 3,3 G bzw. 0,92 G.

Für die Protonen im unsubstituierten Allylradikal 4 am gleichen π -Zentrum C_3 findet man dagegen die viel größeren Kopplungskonstanten von 14,8 G bzw. 13,9 G¹⁸⁾. Dieser große Unterschied in den H-Kopplungskonstanten an C_3 in den Radikalen 4 und 8 bzw. 8a kann nur erklärt werden, wenn die Geometrie in beiden Radikalen wesentlich voneinander verschieden ist, d.h. wenn die Radikale 8 bzw. 8a stark um die $C_1 - C_2$ -Bindung verdreht sind. Durch die Verdrehung wird die Spindichte an C_3 stark verringert, wodurch die gegenüber 4 kleinen Kopplungskonstanten der Protonen an C_3 erklärt werden können.

Die Verringerung der Spindichte an C_3 durch Verdrillung ist gleichbedeutend mit einer zunehmenden Lokalisierung der Spindichte im π -Zentrum C_1 . Die Spindichte an C_1 und damit auch das Ausmaß der Verdrillung kann aus den ^{13}C -Kopplungskonstanten der ^{13}C -Satellitenspektren abgelesen werden.

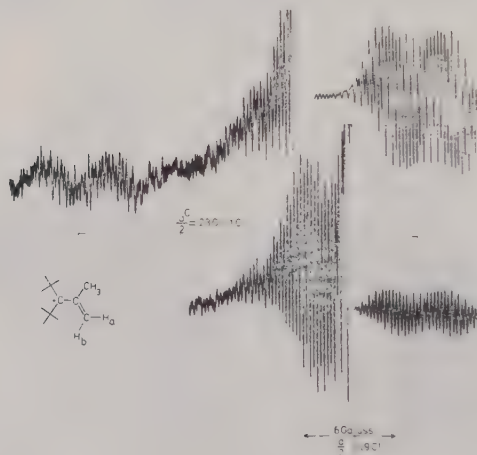


Abb. 3: ^{13}C -Satellitenspektren von 8

Die ^{13}C -Satelliten des Radikals 8 (Abb. 3) können bei hoher Verstärkung aufgenommen werden, die abgelesenen Kopplungsparameter⁺⁾ betragen: $a^{\text{C}} = 46 \text{ G}$ (1 C) und $a^{\text{C}} = 12 \text{ G}$ (9 C). Die Kopplungskonstante von 12 G muß den Methyl-C-Atomen der tert.-Butylgruppen und dem C_2 -Atom zugeordnet werden. Dieser Wert stimmt gut mit den C-Kopplungskonstanten der Methyl-C-Atome von tert.-Butylgruppen von Alkylradikalen überein (in $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot$: $a^{\text{C}} = 11 \text{ G}$ ¹⁴⁾).

Im verdrillten Benzylradikal 7 beträgt die Kopplungskonstante des Verknüpfungs-C-Atoms im Ring $a^{\text{C}} = 11,7 \text{ G}$ ¹⁰⁾. Die große Kopplungskonstante von 46 G für 1 C muß dem zentralen C_1 -Atom zugeordnet werden. Ihr Wert stimmt ausgezeichnet mit den Kopplungskonstanten überein, die für das zentrale C_1 -Atom im verdrillten Benzylradikal 7 ($a^{\text{C}} = 45 \text{ G}$ ¹⁰⁾) und im trisubstituierten Methylradikalen ($\text{R}_2\dot{\text{C}}_1 - \text{CH}_2\text{R}$ mit $\text{R} = \text{tert.}-\text{butyl}$: $45 - 46 \text{ G}$ ¹⁴⁾) angegeben wurden.

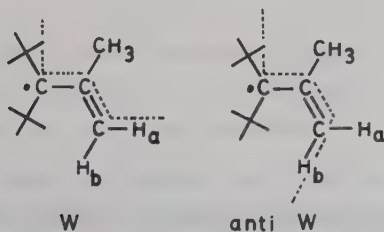
+) Zur Interpretation der ^{13}C -Satellitenspektren s. Kap. C 1.1

Nach Gleichung (1) ¹⁹⁾

$$a_{C_1}^c - C(\underline{CH_3})_3 = \frac{B^c}{2} \varrho_{C_1} \quad (1)$$

ist die ¹³C-Kopplungskonstante für die Methyl-C-Atome von tert.-Butylgruppen ein Maß für die Spindichte des C-Atoms, an dem die tert.-Butylgruppen stehen. Wegen der Übereinstimmung der C-Kopplungskonstanten für die Methyl-C-Atome der tert.-Butylgruppen in trisubstituierten Methylradikalen und in 8 und der Spindichte $\varrho_{C_1} = 1$ in den Methylradikalen, folgt für die Spindichte im π -Zentrum an C₁ im Allylradikal 8 der Betrag 1. Der gleiche Schluß kann aus der großen Kopplungskonstanten von 46 G für C₁ gezogen werden, die zeigt, daß C₁ in 8 wie die C-Atome C₁ in trisubstituierten Methylradikalen, in denen keine Möglichkeit zur π - π -Delokalisierung besteht, das zentrale C-Atom eines trisubstituierten "Methylradikals" ist, die Spindichte also an C₁ lokalisiert und damit an C₃ Null ist. Spindelokalisierung durch Konjugation findet nicht statt, d.h. das Radikal 8 muß um 90° um die C₁-C₂-Bindung verdreht sein.

Für die Protonen an C₃ folgt aus dieser maximalen Verdrehung, daß ihre σ -C₃-H-Bindungssorbitale in der "W"- bzw. anti-"W"-Anordnung zum p-Orbital an C₁ stehen ⁴⁷⁾.

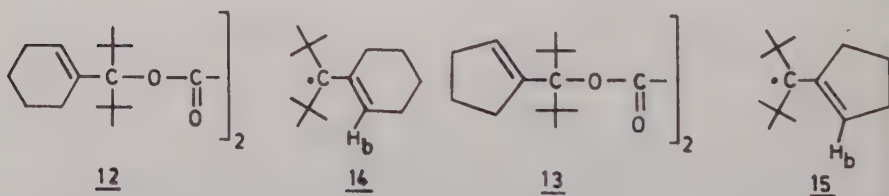


B 5) Versuche zur experimentellen Zuordnung der H-Kopplungskonstanten an C_3

B 5.1) Ersatz des H_a durch die CH_2 -Gruppe eines Ringsystems

Die eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten von 3,4 G und 0,96 G für je 1 H zu den Protonen H_a oder H_b an C_3 erfordert eine stereoselektive Deuterierung an C_3 , die bisher an präparativen Schwierigkeiten gescheitert ist. Deshalb wurde versucht, die experimentelle Zuordnung durch den Ersatz eines H-Atoms durch eine Methyl- oder Ringmethylengruppe zu erreichen. Die Dublettaufspaltung des ersetzten Protons wird dabei durch eine Quartett- bzw. Triplettaufspaltung ersetzt. Die Kopplungskonstante des verbleibenden Dubletts kann dann eindeutig dem Proton, das an C_3 noch vorhanden ist, zugeordnet werden.

Da offenkettige Vinylhalogenide als cis/trans-Isomere vorliegen, die erst in das cis- und trans-Isomere aufgetrennt werden müssen, wurden die leicht zugänglichen cyclischen Vinylhalogenide, in denen die cis-Konfiguration fixiert ist, dargestellt und zu den Oxalsäurediestern 12, 13 umgesetzt. Aus ihnen sollten die Radikale 14 und 15 erzeugt werden, in denen das Proton H_a von 8 durch eine Methylengruppe ersetzt ist.

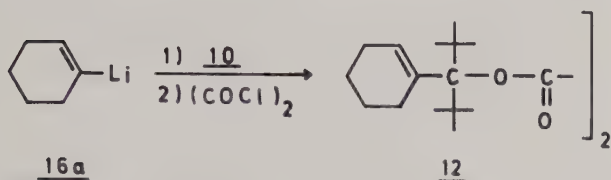


B 5.1.1) Darstellung der Di-tert.-butyl-cyclohexenyl- und -pentenyl-methylradikale 14 und 15

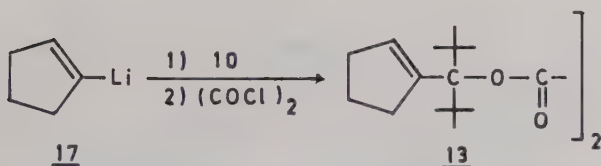
Um die Radikale 14 und 15 zu erzeugen, wurden die Oxalsäurediester 12 und 13 als Ausgangsmaterial dargestellt.

Der Oxalsäurediester 12 wurde auf dem üblichen Wege durch Reaktion der Vinyl-lithiumverbindung 16a mit Di-tert.-butyl-keton 10 und anschließender Umsetzung mit Oxalylchlorid erhalten.

16a ²⁰⁾ wurde dargestellt durch Reaktion von Lithium mit 1-Cyclohexenylchlorid ²⁰⁾, das bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit PCl_5 entsteht.



Die Darstellung des Oxalsäurediesters 13 gelingt analog aus Cyclopentanon über das 1-Cyclopentenylchlorid ²¹⁾ und die Vinylolithiumverbindung 17 ²¹⁾.



Der Oxalsäurediester 12 ist eine weiße kristalline Substanz vom Fp. 104° , der Oxalsäurediester 13 schmilzt bei 85° . Für beide Ester belegen NMR-, IR-Spektrum und die CH-Analyse die Konstitution.

Wie das Radikal 8 wurden die Radikale 14 und 15 aus den entsprechenden Oxalsäurediestern 12 und 13 durch Umsetzung mit K/Na-Legierung erhalten. 14 ist wie 8 bei Raumtemperatur einige Tage, 15 dagegen nur für Stunden ESR-spektroskopisch vermeßbar.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die ESR-Spektren von 14 und 15. Das ESR-Spektrum von 14 läßt sich mit den Kopplungskonstanten $a^{\text{H}} = 0,88 \text{ G (1 H)}$, $a^{\text{H}} = 1,8 \text{ G (2 H)}$, $a^{\text{H}} = 0,1 \text{ G (3 H)}$, $a^{\text{H}} = 0,44 \text{ G (18 H)}$, simulieren (Abb. 5 unten).

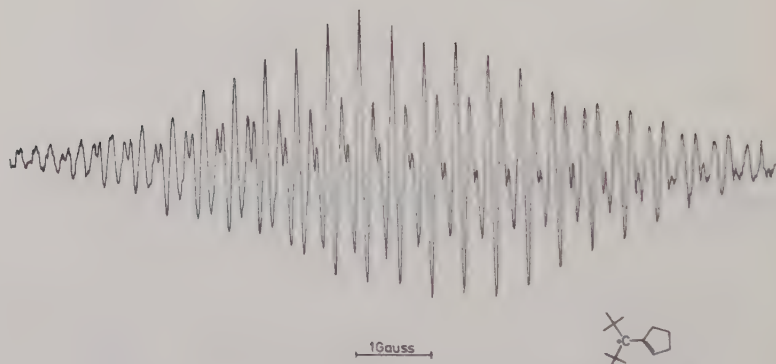
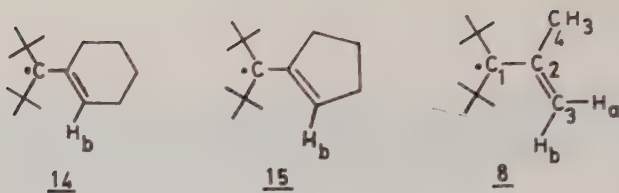


Abb. 4: ESR-Spektrum des Di-tert.-butyl-cyclopentenyl-methylradikals **15**, in Benzol bei 25°C.

Die ^{13}C -Kopplungskonstanten können aus den bei hoher Verstärkung aufgenommenen Satellitenspektren (s. Abb. 6) abgelesen werden: $a^{\text{C}} = 46 \text{ G}$ (1 C), $a^{\text{C}} = 18 \text{ G}$ (2 C), $a^{\text{C}} = 11 \text{ G}$ (7 C). Die ^{13}C -Kopplungskonstanten können aufgrund der gleichen Argumente wie im verdrehten Allylradikal **8** zugeordnet werden: die Kopplungskonstante von 46 G dem C_1 -Atom und $a^{\text{C}} = 11 \text{ G}$ den Methyl-C-Atomen der tert.-Butylgruppen und C_2 . $a^{\text{C}} = 18 \text{ G}$ wird den C_3 , C_4 -Atomen zugeordnet (s. S. 36).

Aus der Übereinstimmung der ^{13}C -Kopplungskonstanten in den Radikalen **8** und **14** folgt, daß auch **14** um ca. 90° um die C_1 - C_2 -Bindung verdreht ist.

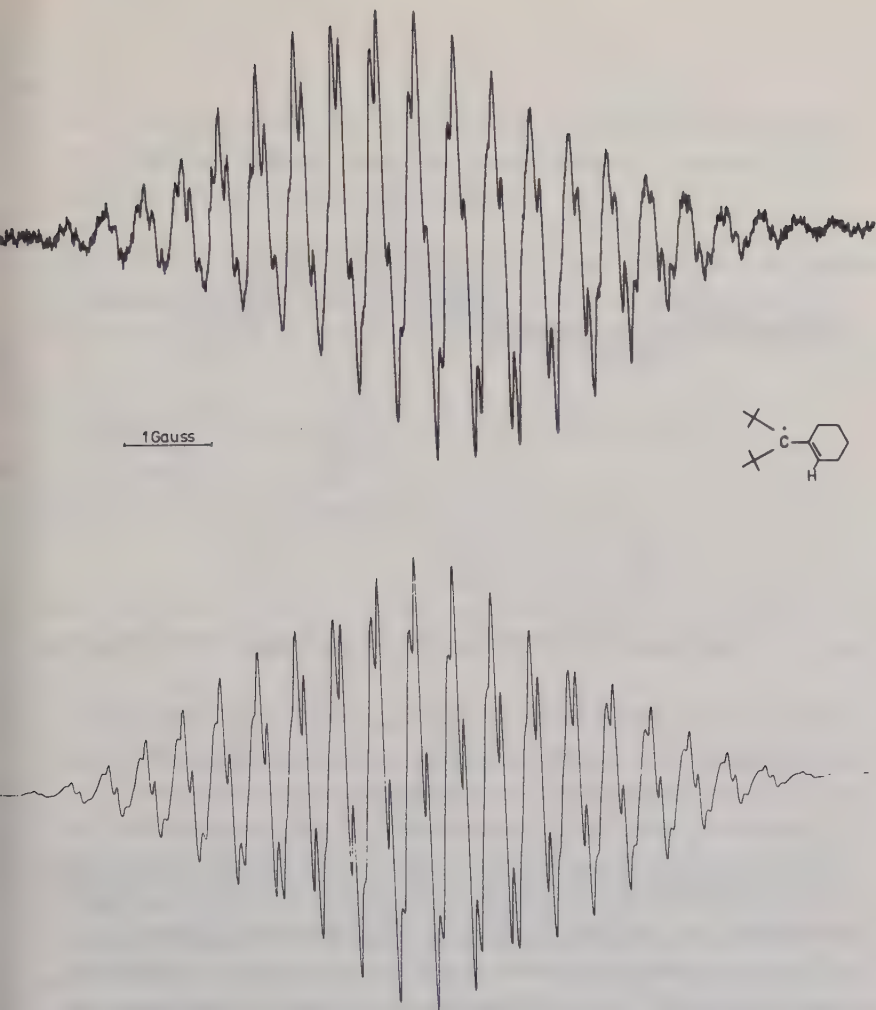


Abb. 5: (oben) ESR-Spektrum des Di-tert.-butyl-cyclohexenyl-methylradikals 14, in Benzol bei 25°;
(unten) Simulation (Linienbreite: 0,065 G).

In Analogie zum verdrehten Allylradikal 8 können die H-Kopplungskonstanten von 14 vorläufig wie folgt zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante von $a^H = 0,44$ G muß den 18 Protonen der tert.-Butylgruppen zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante $a^H = 0,88$ G wird wegen der guten Übereinstimmung mit der Kopplungskonstanten $a^H_{H_b} = 0,96$ G in 8 dem Proton H_b in 14 zugeordnet, das in analoger geometrischer Position steht. Die Kopplungskonstanten von 1,8 G (2 H) und 0,1 G (3 H) können dann von den übrigbleibenden γ , δ oder ϵ -Protonen stammen.

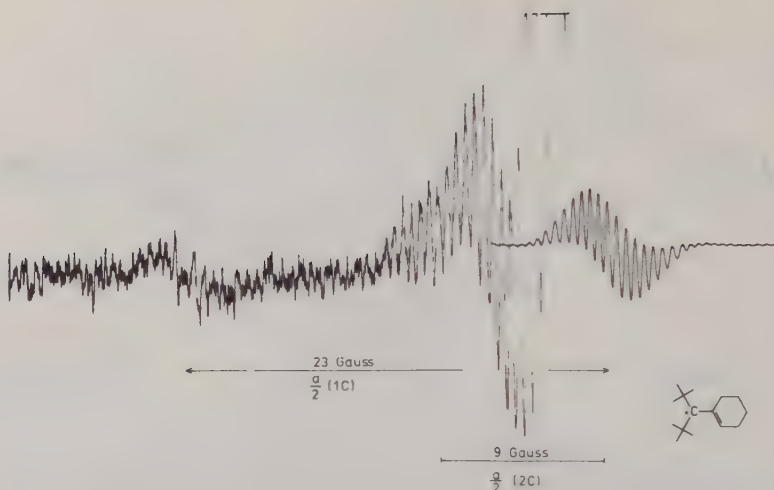
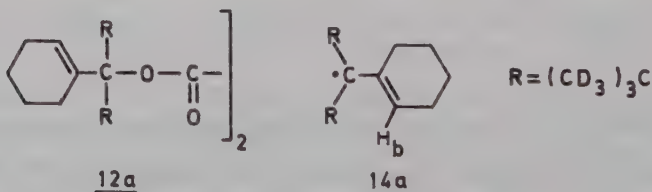


Abb. 6: ^{13}C -Satellitenspektren des Di-tert.-butyl-cyclohexenyl-methylradikals 14.

Um das komplizierte ESR-Spektrum von 14 zu vereinfachen und zu überprüfen, ob bei der Simulation der richtige Parametersatz verwendet wurde, sollte das Radikal 14a mit perdeuterierten tert.-Butylgruppen dargestellt werden.

B 5.1.2) Darstellung des in den tert.-Butylgruppen perdeuterierten Analogen 14a

Die Darstellung des Oxalsäurediesters 12a gelang völlig analog zu der von 12 unter Verwendung des perdeuterierten Di-tert.-butyl-ketons. 12a ist eine weiße Substanz vom Fp: 102° , deren NMR-Spektrum sich bis auf das fehlende Signal für die tert.-Butylgruppen nicht von dem des Oxalsäurediesters 16 unterscheidet.



Das Radikal 14a konnte durch Umsetzung mit K/Na-Legierung erzeugt werden. Abb. 7 zeigt das ESR-Spektrum von 14a. Dieses Spektrum ist so schlecht aufgelöst, daß es nicht eindeutig interpretierbar ist.

Daß das Radikal 14a die gleiche Geometrie wie 14 hat, belegen die sehr ähnlichen ^{13}C -Kopplungskonstanten, die dem bei hoher Verstärkung aufgenommenen ESR-Spektrum (Abb. 7 unten) entnommen werden können (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: ^{13}C -Kopplungskonstanten [G] der Radikale 14 und 14a

	a^c C_1	a^c $C_{3,4}$	a^c $+ , C_2$
<u>14</u>	46	18	11
<u>14a</u>	43	17	11

Wenn bei der Simulation des ESR-Spektrums von 14 der richtige Parametersatz verwendet wurde, sollte mit diesem Satz auch das ESR-Spektrum von 14a zu simulieren sein, wenn nach $a_H : a_D = g_H : g_D = 6,5$ ^{15a, 16a} der entsprechende Wert für die Deuteronen der tert.-Butylgruppen eingesetzt wird ($a_D = 0,06 \text{ G}$).

Abb. 7 (Mitte) zeigt die Simulation, die völlig verschieden vom ESR-Spektrum von 14a ist. Daraus folgt, daß die für 14 angegebenen Kopplungskonstanten nicht richtig sind, obwohl mit diesen Parametern das Spektrum von 14 gut zu simulieren war.

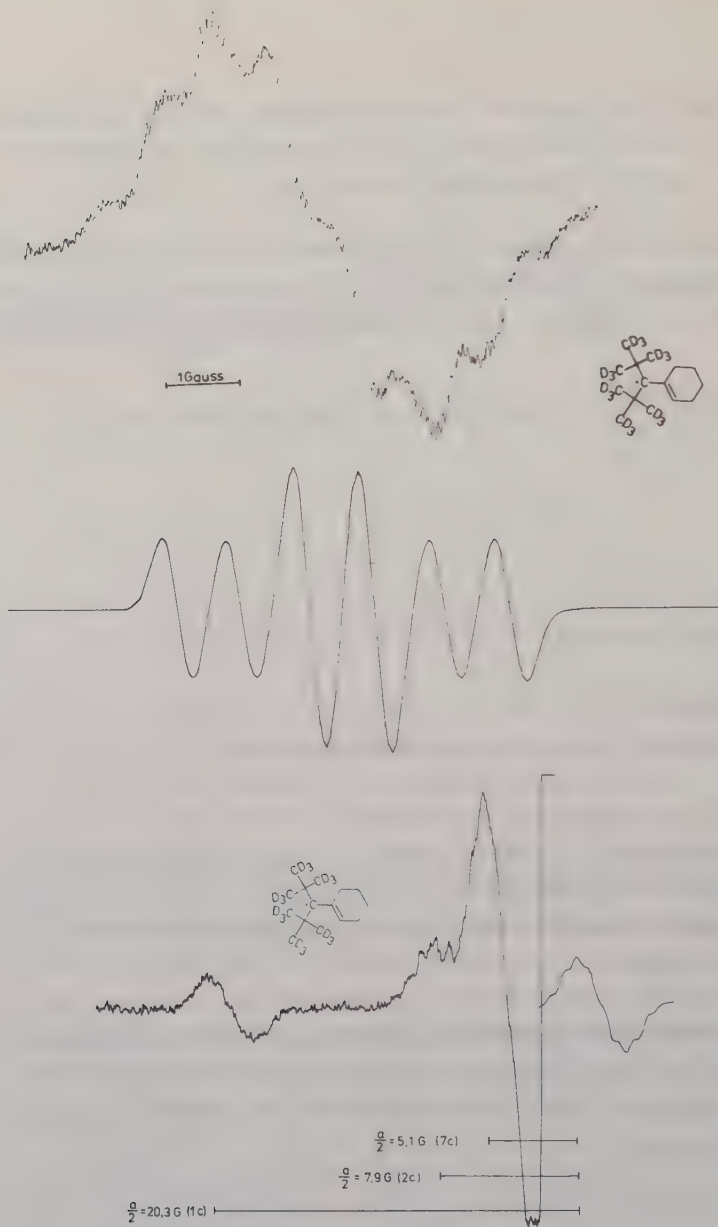
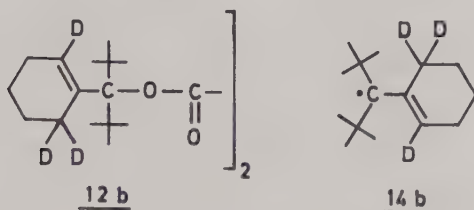


Abb. 7: (oben) ESR-Spektrum des Di-([d₉]-tert.butyl)-cyclohexenyl-methylradikals 14a, in Benzol bei 25°;
 (Mitte) Simulation mit dem angepaßten Parametersatz von 14;
 (unten) ¹³C-Satellitenspektren von 14a.

B 5.1.3.) Darstellung des Di-tert.-butyl-(2,6,6-d₃)-cyclohexenyl-methyl=
radikals 14b

Da die experimentelle Zuordnung der H-Kopplungskonstanten an C₃ durch Austausch von H_a durch eine Ringmethylengruppe erfolglos war, wurde versucht, die Zuordnung durch Austausch von H_b gegen D zu treffen. Kommt nämlich dem Proton H_b die große Kopplungskonstante zu, dann sollte sich der H/D-Austausch in einer Verringerung der Ausdehnung des ESR-Spektrums um $3,4 \text{ G} - 2 \frac{3,4}{6,5} \text{ G} = 2,4 \text{ G}$ bemerkbar machen. Es sollte also das Radikal 12b dargestellt werden.



Das Ausgangsmaterial, der Oxalsäurediester 12b, wurde in einer zur Darstellung von 12 analogen Reaktion erhalten. Die Reagenzien (2,2,6,6-d₄)-Cyclohexanon²²⁾, (2,6,6-d₃)-1-Chlorcyclohexen²²⁾ und (2,6,6-d₃)-1-Lithiumcyclohexen²⁰⁾ 16b wurden nach Literaturangaben hergestellt. Der Oxalsäurediester 12b ist ein weißer Feststoff vom Fp. 87°, dessen NMR-Spektrum kein Signal im Olefinbereich aufweist.

Das ESR-Spektrum (Abb.8 oben) von 14b , das aus 12b durch Reaktion mit K/Na-Legierung erhalten wurde, ist wie das von 14a so schlecht aufgelöst, daß es nicht analysiert werden kann.

Die ¹³C-Kopplungskonstanten der ¹³C-Satelliten (Abb.8 unten) von 14b (a^c = 44 G (1 C), a^c = 18 G (2 C), a^c = 11 G (7 C)) belegen, daß 14b ein Radikal gleichen Typs wie 8 und 14 ist.

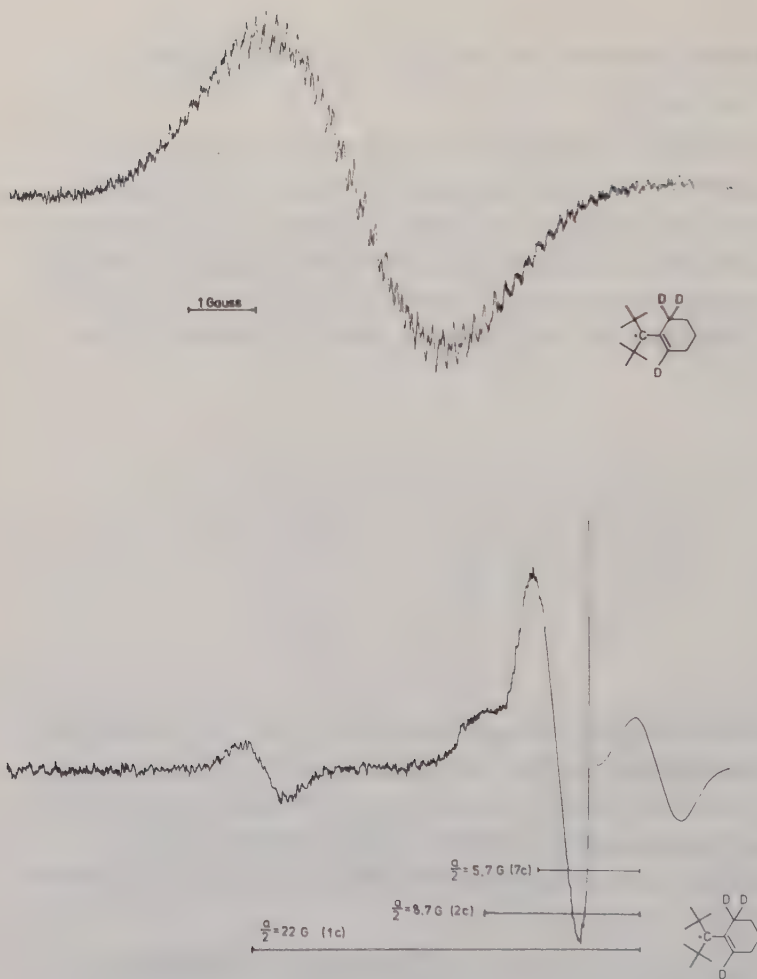
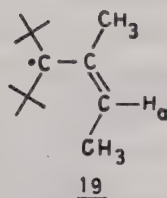
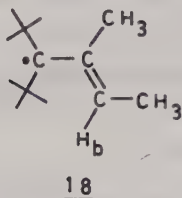


Abb. 8: (oben) ESR-Spektrum des Di-tert.-butyl-(2,6,6-d₃)-cyclohexenylmethylradikals 14b, in Benzol bei 25°;
(unten) ¹³C-Satellitenspektrum von 14b.

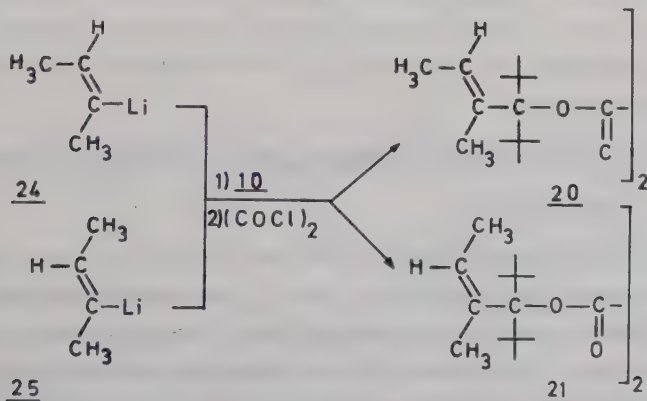
Der Vergleich der ESR-Spektren von 14 und 14b zeigt, daß die Spektrenausdehnung von 14b um nur ca. 1 G kleiner ist als die von 14 gegenüber einer erwarteten Schrumpfen der Ausdehnung von 2,4 G beim Übergang 14 → 14b, wenn $a_{C_3}^H = 3,4 \text{ G}$ dem Proton H_b in 8 zukäme. Aus dieser geringen Abnahme der Spektrenausdehnung, die nicht genau bestimmt werden kann, folgt, daß $a_{C_3}^H = 3,4 \text{ G}$ wahrscheinlich nicht die Kopplungskonstante von H_b ist.

B 5.2) Ersatz der Protonen H_a , H_b durch Methylgruppen

Da der Ersatz der Protonen H_a im Allylradikal 8 durch eine Methylengruppe (8 $\rightarrow$ 14) wegen der δ - und ϵ -Protonen zu keiner experimentell eindeutigen Zuordnung der H-Kopplungskonstanten an C_3 führte, wurde versucht die Zuordnung durch Austausch der Protonen H_a oder H_b gegen eine Methylgruppe zu erreichen. Aus diesem Grunde sollten die Allylradikale 18 und 19 dargestellt werden.



Da die Radikale 18 und 19 auf dem üblichen Wege aus dem entsprechenden Oxalsäurediester mit K/Na-Legierung erzeugt werden sollten, wurden zunächst die Oxalsäurediester 20, 21 dargestellt.



Die benötigten Vinylhalogenide, das cis- und trans-2-Brombuten-2 (22 bzw. 23) wurden nach Literaturangaben dargestellt und in die Vinylithiumverbindungen (24, 25) überführt ²³⁻²⁷). Das cis-Isomere 22 mußte sofort nach der Darstellung in die Lithiumverbindung 24 überführt und mit Di-tert.-butyl-keton zur Reaktion gebracht werden, da es sich in das trans-Isomere 23 umlagerte. Der Oxalsäurediester 20 ist eine weiße Festsubstanz (Fp. 96°), deren Konstitution durch NMR, IR und CH-Analyse gesichert ist.

Das ESR-Spektrum (Abb.9 oben) von 18, das aus 20 mit K/Na-Legierung erzeugt wurde, ist unsymmetrisch, d.h. das Spektrum ist eine Überlagerung der Spektren mehrerer Radikale. Aufgrund der ¹³C-Satellitenspektren (Abb.9 unten), denen eine ¹³C-Kopplungskonstante von 44 G entnommen werden kann, muß man annehmen, daß zumindest eines der Radikale vom Typ des verdrillten Allylradikals 8 ist und wahrscheinlich die Konstitution 18 hat.

Da von 18 die ¹³C-Satelliten sichtbar sind, müssen auch seine Hfs-Linien im H-Spektrum vorhanden sein. Da dieses H-Spektrum aber keine Dublettaufspaltung von ca. 3,4 G aufweist und die Gesamtausdehnung kleiner ist als die von 8, ist das ein weiterer Hinweis für die Zuordnung der großen Kopplungskonstanten von 3,4 G zum Proton H_a, das in 18 durch die Methylgruppe ersetzt ist.

Die Umsetzung mit der trans-Buten-lithiumverbindung 25 zum Oxalsäurediester 21 führte zu einem flüssigen Reaktionsgemisch, dessen NMR-Spektrum zwar die Existenz von 21 vermuten, das sich aber nicht auftrennen läßt. Bei der Umsetzung dieses Reaktionsgemisches mit K/Na-Legierung ließ sich ESR-spektroskopisch kein Radikal nachweisen.

B 5.3) Weitere Versuche zur experimentellen Zuordnung der H-Kopplungskonstanten an C₃

Um die H-Kopplungskonstanten im verdrillten Allylradikal 8 eindeutig experimentell zuzuordnen, muß ein Proton, H_a oder H_b, stereoselektiv gegen ein Deuteron ausgetauscht werden. Eine Synthesemöglichkeit wäre das Einsetzen von spezifisch deuterierten Vinylhalogeniden, mit denen auf dem üblichen Reaktionsweg die Oxalsäurediallylester zugänglich sein sollten.

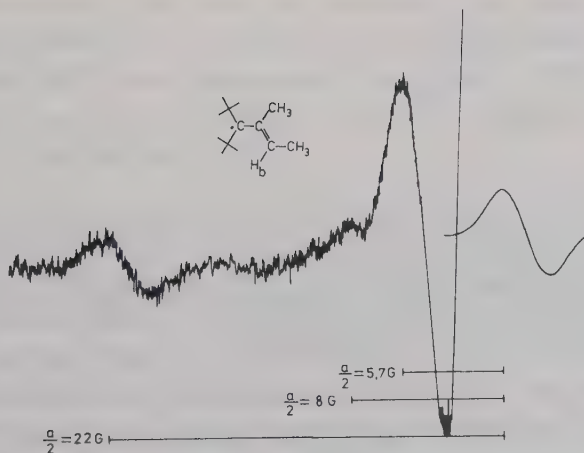
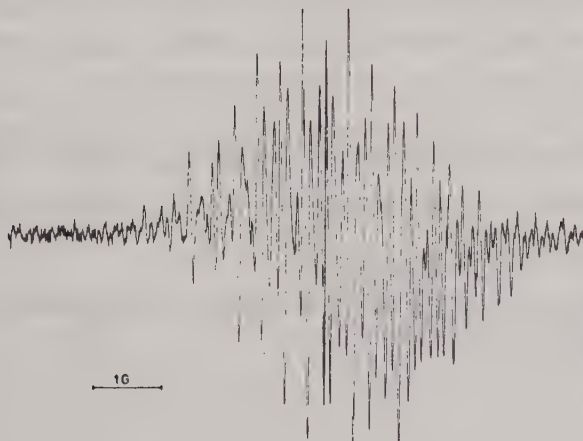
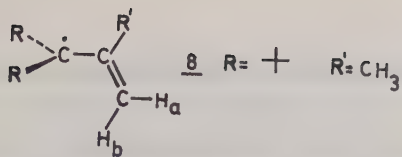
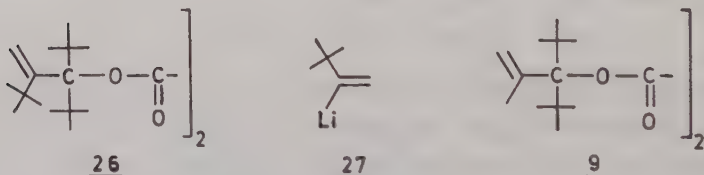


Abb. 9: (oben) ESR-Spektrum des Allylradikals 18, in Benzol bei 25°;
 (unten) ¹³C-Satellitenspektren von 18.

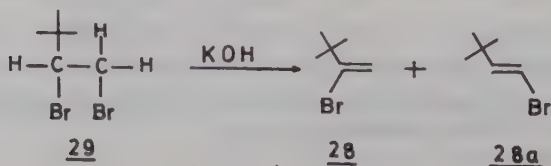
Deuterierte Vinylhalogenide kann man durch Reaktion von substituierten Acetylenen mit DX (X = Cl, Br) oder durch Reaktion der deuterierten Acetylene mit HX darstellen, wie z.B. für Propin ²⁸⁾ und Phenylacetylen ²⁹⁾ beschrieben. Da Propin gasförmig und daher relativ schlecht zu handhaben ist, sollte die Darstellung deuterierter Vinylhalogenide mit Phenyl- und tert.-Butyl-acetylen versucht werden. Vorher mußte überprüft werden, ob die entsprechenden Vinylhalogenide über die Lithiumverbindung mit Di-tert.-butyl-keton die Oxalsäurediester liefern und diese sich in die Allylradikale umwandeln lassen.

B 5.3.1) Versuche zur Darstellung des Oxalsäure-bis-(1,1,2-tri-tert.-butylallylesters) 26 und des Oxalsäure-bis-(1,1-di-tert.-butyl-2-phenylallylesters) 30

Der Oxalsäurediester 26 sollte analog zu 9 über die Vinyl-Lithiumverbindung 27 dargestellt werden.



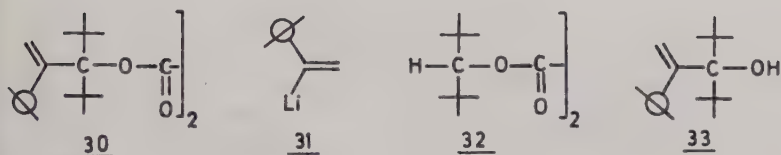
Die Lithiumverbindung 27 wird analog zum 2-Lithiumpropen aus dem Vinylbromid 28 dargestellt. Zur Darstellung von 28 wird tert.-Butyl-äthen in das Dibromäthan 29 ³⁰⁾ überführt, das nach Eliminierung von HBr mit KOH das Vinylbromid 28 und sein Isomeres 28a liefert.



Die Isomeren lassen sich destilatativ trennen, sie sind durch ihre NMR-Spektren charakterisiert.

Die Umsetzung der Vinylolithiumverbindung 27 mit Di-tert.-butyl-keton führt nicht zum Oxalsäurediester 26, sondern zu einem bisher nicht auftrennbaren Gemisch, in dem nach dem NMR-Spektrum der Oxalsäurediester 26 vorhanden sein könnte. Wird dieses Gemisch mit K/Na-Legierung umgesetzt, läßt sich ESR-spektroskopisch kein Radikal nachweisen.

Um den Oxalsäurediester 30 analog zu 9 darstellen zu können, wurde die Vinylolithiumverbindung 31 nach Literaturangaben hergestellt ^{31, 105}).



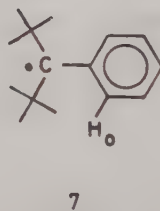
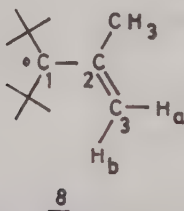
Die Umsetzung von 31 mit Di-tert.-butyl-keton und Oxalylechlorid führte nicht zu 30, sondern zu einem Diester (IR), dessen NMR-Spektrum keine Phenylprotonen aufweist, sondern zwei Singulets bei 1,12 und 4,65 ppm im Verhältnis 18 : 1. Diese Daten und die C H-Analyse sowie das MS-Spektrum sprechen für die Konstitution 32 des Reaktionsproduktes.

Es kann angenommen werden, daß der Oxalester 30 sich bildet, aber bei der Aufarbeitung wieder zerfällt. Wenn nämlich die Reaktion nach der Umsetzung von 31 mit Di-tert.-butyl-keton abgebrochen und hydrolytisch aufgearbeitet wird, erhält man ein Gemisch, dessen NMR-Spektrum als Hauptprodukt das Carbinol 33 erwarten läßt. Bei der Trennung durch präparative DC zersetzt sich dieses Produkt, keine der eluierten Fraktionen zeigt Signale im Olefinbereich. Die Oxalsäurediester 26 und 30 konnten auf dem üblichen Wege nicht dargestellt werden. Es wurden deshalb auch keine Versuche unternommen, tert.-Butyl-acetylen und Phenylacetylen stereospezifisch zu deuterieren.

B 6) Zuordnung der H-Kopplungskonstanten an C₃

Die experimentellen Daten sprechen für eine Zuordnung der Kopplungskonstante $a^H = 3,4 \text{ G}$ zum Proton H_a an C₃ und der Kopplungskonstante $a^H = 0,96 \text{ G}$ zum Proton H_b an C₃. Diese Zuordnung wird gestützt durch den Vergleich mit dem verdrehten Benzylradikal 7 und mit anderen Radikalen, die Protonen in ähnlicher "W"-förmiger Anordnung zum π -Zentrum tragen.

Die Radikale 7 und 8 liegen beide in der um 90° verdrehten Konformation vor. Daraus folgt, daß die geometrische Lage des σ -C₃-H_b-Bindungsortitals relativ zum p-Orbital des ungepaarten Elektrons identisch ist mit derjenigen des σ -C-H_O-Bindungsortitals in 7.



Da die Kopplungskonstante für H_{ortho} 0,91 G oder 0,82 G¹⁰⁾ beträgt, wird die Kopplungskonstante $a^H_{C_3} = 0,96 \text{ G}$ vorläufig dem Proton H_b zugeordnet. Die ungewöhnlich große Kopplungskonstante von 3,4 G muß dann dem Proton H_a zugeordnet werden.

B 7) Diskussion der Kopplungskonstanten für H_a, H_b

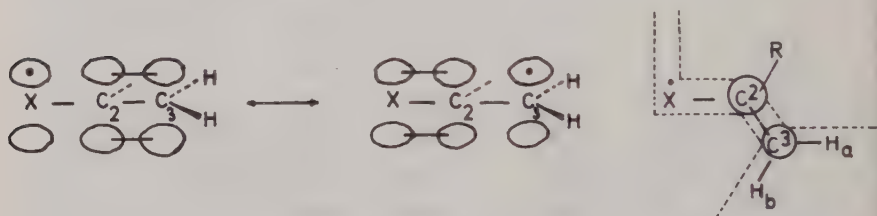
Wegen der Orthogonalität der p-Orbitale an C₁ und C₂ muß die π -Spindichte an C₃ praktisch Null sein. Für H_a, H_b sind daher über den Mechanismus der Spinpolarisation Kopplungskonstanten nahe Null zu erwarten. Die gefundenen Kopplungskonstanten sind mit $a^H_{H_a} = 3,4 \text{ G}$ und $a^H_{H_b} = 0,96 \text{ G}$ demgegenüber sehr groß und noch bemerkenswerter ist ihr großes Verhältnis von 3,5. Gewöhnlich findet man für die Kopplungskonstanten von Protonen, die wie H_{a,b} an das gleiche π -Zentrum gebunden sind, ein Verhältnis ≈ 1 . In der Tabelle 3 sind die Kopplungskonstanten geminaler Vinylprotonen und ihr Verhältnis für Vertreter verschiedener Radikalklassen zusammengestellt.

Tabelle 3: Kopplungskonstanten [G] geminaler Protonen in π -Radikalen



X	R	^a H _a	^a H _b	^a H _a : ^a H _b	Lit.
CH ₂	H	14,8	13,9	1,07	18
CH ₂	Br	14,0	13,5	1,03	44
CH ₂ =CH ⁻	H	7,6	7,6	1,0	33
CH ₂ =CH ⁻	CH ₃	7,24	7,03	1,03	33
C ₆ H ₅ ⁻	H	7,35	7,35	1,0	34
C ₆ H ₅ ⁻	CH ₃	6,65	6,65	1,0	34
C ₆ H ₄ -NO ₂ ⁻ (p)	H	2,29	2,29	1,0	35
C ₆ H ₄ -NO ₂ ⁻	H	2,38	2,38	1,0	42
C ₆ H ₄ -NO ₂ ⁻	C ₆ H ₅	1,80	1,80	1,0	36
C ₆ H ₄ -NO ₂ ⁻ (m)	H	0,42	0,42	1,0	42
CO ⁻ R	H	11,69	11,69	1,0	37
		11,62	11,03	1,05	37
CO ⁻ O	H	12,45	12,45	1,0	37
COO Ft ⁻	H	12,18	12,18	1,0	38
CHO ⁻	H	12,85	12,38	1,04	39
H ₂ C=CH-CO ⁻	H	8,76	8,4	1,04	39
O		20,2	19,7	1,02	40
+ N(O)-C ₆ H ₄	H	1,1	1,1	1,0	43
RON(O)-C ₆ H ₄	H	0,36	0,36	1,0	45

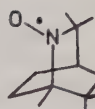
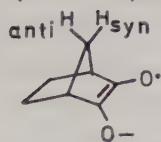
Die Gruppierung $X - C^2(R) = C^3H_2$ in den Radikalen der Tabelle 3 ist eben. Durch Konjugation gelangt die π -Spindichte an die Position C_3 und bestimmt nach der McConnell-Beziehung¹⁾ die Kopplungskonstanten der Protonen an C_3 . Die σ -Orbitale der C_3 -H-Bindungen liegen in der Knotenebene der p-Orbitale, eine Überlappung mit dem p-Orbital des freien Elektrons an X ist unmöglich. Mit zunehmender Verdrehung des p-Orbitals an X gegenüber dem π -System an C_2-C_3 geht die Konjugation in der Gruppierung $X - C^2(R) = C^3H_2$ verloren und die σ - C_3 -H-Bindungsorbitale kommen in Positionen, in denen Überlappung mit dem p-Orbital an X möglich ist.



Die Kopplungskonstanten für H_a , H_b können also nicht mit dem Mechanismus der Spinpolarisation erklärt werden. Verständlich werden sie, wenn man annimmt, daß Homohyperkonjugation, die Überlappung des p-Orbitals des ungepaarten Elektrons an C_1 mit den σ - C_3 -H-Bindungsorbitalen, die H-Kopplungskonstanten an C_3 bestimmt. In der "W"- bzw. anti-"W"-Anordnung ist der Anteil der Homohyperkonjugation an $a_{C_3}^H$ maximal.

Diese Deutung der großen Kopplungskonstante $a^H = 3,4$ G durch Homohyperkonjugation wird durch Befunde an Bicyclen gestützt. Hier findet man für γ -Protonen am gleichen C-Atom - auch die Protonen H_a , H_b in 8 sind γ -Protonen - daß die Kopplungskonstanten erstens verschieden groß sind und zweitens die größere Kopplung vom exo- bzw. anti-H verursacht wird. Die exo- bzw. anti-Protonen sind diejenigen Protonen, deren C-H-Bindungsorbital "W"-förmig zum p-Orbital des π -Zentrums angeordnet ist. Als Beispiele sind die Kopplungskonstanten von γ -Protonen in 2 Bicyclen angegeben^{5, 32)}.

6,47G 0,41G

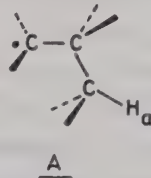
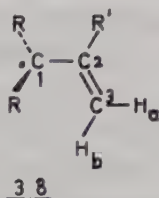
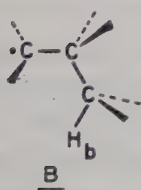


- 0,63 G
+ 3,5 G

Die π - σ -Delokalisierung mit dem Proton H_a kommt durch die Überlappung des p-Orbitals an C_1 mit dem "back lobe" der C_3-H_a -Bindung zustande, während von der C_3-H_b -Bindung der "front lobe" mit dem p-Orbital überlappt ⁷⁾.

Diese Deutung der großen Kopplungskonstante durch "back lobe"-Überlappung wird durch quantenmechanische Näherungsrechnungen gestützt, die für das n-Propylradikal in den Konformationen A und B durchgeführt sind. Alle Verfahren ergaben für das Proton H_a die deutlich größere Kopplungskonstante.

Tabelle 4: H-Kopplungskonstanten $[G]$ von H_a und H_b , berechnet für das n-Propylradikal in den Konformationen A und B und die experimentellen Werte des Allylradikals 8.



B

8



A

Lit.

Verfahren	H_a H_b	H_a H_b	Lit.
FH	1	3,0	46
INDO	2	3,24	7
ab initio	0,2	4,37	47
exp.	0,96	3,4	

Tabelle 5: Nach INDO berechnete ⁺) Kopplungskonstanten $[G]$ der Protonen H_a und H_b eines um 90° verdrehten Allylradikals (3: $R = R' = H$).

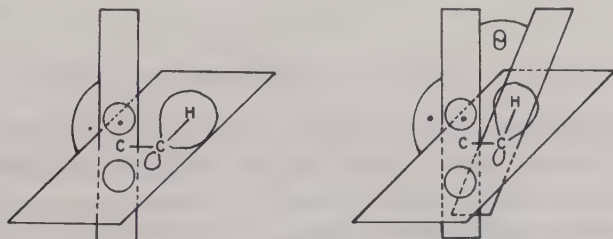
	$C_1 - C_2$ Å	$C_2 - C_3$ Å	$a_{H_b}^H$	$a_{H_a}^H$
1	1,34	1,34	-5,2	5,1
2	1,40	1,34	-4,32	3,9
3	1,50	1,34	-3,21	2,2
4	1,60	1,34	-2,5	0,8
5	1,70	1,34	-2,07	-0,57
6	1,45	1,45	-3,6	2,1

Eine INDO-Rechnung für das unsubstituierte, um 90° verdrehte Allylradikal 3 ⁺) für normale sp^2-sp^2 -Bindungsabstände (1,34 Å) liefert annähernd gleiche Kopplungskonstanten für H_a und H_b (Tab. 5.1). Wird die Bindung C_1-C_2 gestreckt, so werden die Kopplungskonstanten dem Betrag nach kleiner, ihr Verhältnis vergrößert sich und die Rechnung ergibt für das Proton H_b die größere Kopplungskonstante (Tab. 5.1-4). Die Kopplungskonstante H_a wird zwar rascher kleiner, aber selbst für eine extrem gedehnte Bindung C_1-C_2 (Tab. 5.5) und eine ebenfalls gedehnte Bindung C_2-C_3 (Tab. 5.6) bleibt der Betrag der Kopplungskonstante H_b größer. Die INDO-Rechnung am verdrehten Allylradikal 3 spricht für eine entgegengesetzte Zuordnung, wie sie in dieser Arbeit für die Protonen an C_3 im verdrehten Allylradikal 8 getroffen wurde. Dieser Widerspruch zwischen Rechnung und Zuordnung aufgrund experimenteller Befunde macht eine experimentell eindeutige Zuordnung der H-Kopplungskonstanten an C_3 in 8 durch Deuterium-Markierung erforderlich.

+) Die INDO-Rechnung wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. A. Schweig und Herrn Dipl. Chem. G. Lauer, FB Physikalische Chemie, Marburg, ausgeführt, denen mein besonderer Dank gilt.

C Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen

In einem ebenen π -Radikal, z. B. im unsubstituierten Allylradikal 4, liegen die von C_2 ausgehenden σ -Bindungen in der Knotenebene der π -Orbitale. Eine Überlappung der σ -Orbitale dieser Bindungen mit dem p-Orbital des π -Zentrums C_1 ist nicht möglich. Durch Verdrehung um die $C_1 - C_2$ -Bindung kommen die σ -Orbitale der Bindungen $C_2 - C_3$ und $C_2 - H$ zunehmend in Positionen, in denen Überlappung mit dem p-Orbital an C_1 möglich ist.



Das ungepaarte Elektron im p-Orbital von C_1 kann jetzt durch π - σ -Delokalisierung in die σ -Orbitale $C_2 - C_3$ und $C_2 - H$ gelangen. Die Konjugation mit dem $\sigma - C_2 - C_3$ -Orbital wird als C-C-, die mit dem $\sigma - C_2 - H$ -Orbital als C-H-Hyperkonjugation bezeichnet³⁾.

Die ^{13}C - und H-Kopplungskonstanten für C_3 und $C_2 - H$ können nach der Beziehung (2)

$$a = B \cdot \cos^2 \Theta \cdot \rho_{C_1}^{3,49,50} \quad (2)$$

berechnet werden. ρ_{C_1} ist die Spindichte an C_1 , Θ ist der Torsionswinkel zwischen der Achse des p-Orbitals an C_1 und der Ebene durch $C_1 C_2 C_3$ bzw. $C_1 C_2 H$. B ist eine Proportionalitätskonstante, deren Wert von der Art der Hyperkonjugation abhängt. Für C-C-Hyperkonjugation sind B^C -Werte zwischen 18 und 20 G angegeben worden^{49,51)}.

C 1) C-C-Hyperkonjugation

Das verdrehte Allylradikal 8 ($\Theta = 0$, $\rho_{C_1} = 1$) ist eine Modellsubstanz, um C-C-Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen zu untersuchen. Nach der Beziehung (2) sollte man für die ^{13}C -Kopplungskonstanten von C_3 und C_4 Beträge von ca. 18 G erwarten.

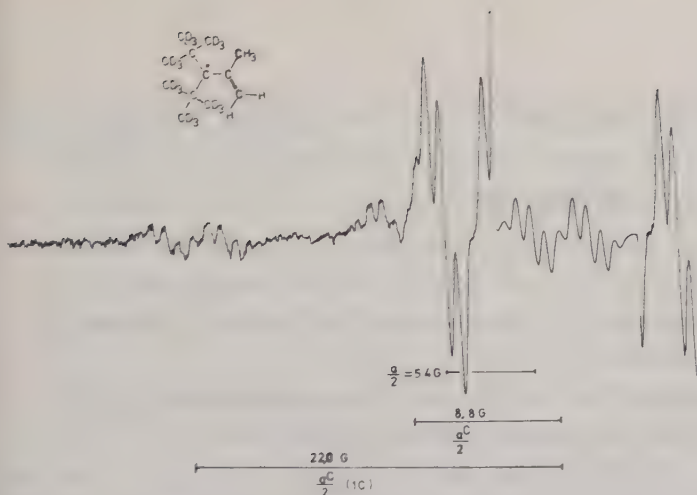


Abb. 10: ^{13}C -Satellitenspektren des 1,1-Di-(d_9)-tert.-butyl-2-methylallylradikals 8a.

Eine experimentelle Zuordnung dieser Kopplungskonstanten kann aufgrund der ^{13}C -Satellitenintensitäten relativ zum H-Spektrum getroffen werden. Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit (1,1%) des Isotops ^{13}C beträgt die relative Intensität eines ^{13}C -Satelliten $0,011 \text{ n}/2$ ^{16b)}, wobei n die Zahl der äquivalenten C-Atome ist. Experimentell wird neben den ^{13}C -Satelliten das um den Faktor 100 verkleinerte H-Spektrum aufgenommen. In erster Näherung bedeutet das dann: sind ^{13}C -Satellit und das verkleinerte H-Spektrum von gleicher Intensität, wird das Satellitenspektrum von zwei äquivalenten C-Atomen verursacht. Danach ergibt sich für 8a, daß 1 C-Atom mit 44 G koppelt, 7 mit 10,8 G und 2 oder 1 C-Atom mit 17,6 G koppeln. Aufgrund der relativen Intensität kann man für das ^{13}C -Satellitenspektrum mit der Kopplungskonstanten von 17,6 G nicht entscheiden, ob es von einem oder zwei C-Atomen verursacht wird. Da in den sehr ähnlichen Radikalen 14a, b ^{13}C -Kopplungskonstanten der gleichen Größenordnung für zwei C-Atome gefunden werden, ist sehr wahrscheinlich, daß auch in 8a das $a^{\text{C}} = 17,6 \text{ G}$ von zwei C-Atomen verursacht wird. Die ^{13}C -Kopplungskonstante von 44 G wird dem C_1 -Atom, die ^{13}C -Kopplungskonstante von 10,8 G für 7 C-Atome den Methyl-C-Atomen und C_2 zugeordnet. Die ^{13}C -Kopplungskonstante von 17,6 G für 2 C-Atome muß den C-Atomen C_3 und C_4 zugeordnet werden, denn für die quartären C-Atome der tert.-Butylgruppen werden kleinere C-Kopplungskonstanten als für die Methyl-C-Atome erwartet ¹⁴⁾.

Mit der ^{13}C -Kopplungskonstante von 17,6 G für 2 C-Atome findet man einen Wert, der nach Gl. (2) für die beiden C-Atome zu erwarten ist, die mit der Achse des p-Orbitals an C_1 in einer Ebene liegen.

Da im Radikal 8a die Spindichte im π -Zentrum an C_1 praktisch Eins und der Torsionswinkel $\Phi = 0^\circ$ bzw. 180° für C_4 , C_3 beträgt, kann man aus der ^{13}C -Kopplungskonstanten für C_3 , C_4 die Konstante B^C für verdrehte π -Radikale zu $B^C = 17,6 \text{ G}$ bestimmen.

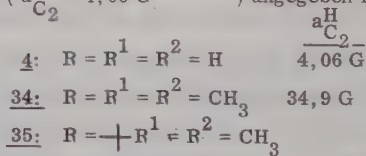
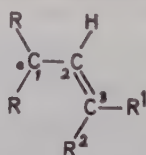
Die Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die ^{13}C -Kopplungskonstanten $[G]$ von C_3 und C_4 der bisher vermessenen verdrehten Allylradikalen.

Tabelle 6

Radikal	<u>8a</u> (d_{18})	<u>14</u>	<u>14a</u> (d_{18})	<u>14b</u> (d_3)
$a_{\text{C}_{3,4}}^C [G]$	17,6	18	17	18

C 2) C-H-Hyperkonjugation

Im substituierten Allylradikal 34 wurde für die Kopplungskonstante des β -Protons an C_2 mit $a_{\text{C}_2}^H = 34,9 \text{ G}$ ⁵²⁾ eine wesentlich größere Kopplungskonstante gefunden, als sie für das unsubstituierte Allylradikal ($a_{\text{C}_2}^H = 4,06 \text{ G}$ ^{18, 53)}) angegeben ist.



Die Kopplungskonstante der β -Protonen in den Methylgruppen von 34 hat mit $a_{\text{C}_1\text{-CH}_3}^H = 23,1 \text{ G}$ praktisch den gleichen Wert wie die Kopplungskonstante für die β -Protonen im tert.-Butylradikal ($a_{\text{C}_1\text{-CH}_3}^H = 22,7 \text{ G}$ ¹⁸⁾), das an C_1 die Spindichte $\rho_{\text{C}_1} = 1$ hat. Daraus folgt, daß auch in 34 praktisch die gesamte Spindichte an C_1 lokalisiert ist, 34 also um 90° um die $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Bindung verdreht ist.

Die große Kopplungskonstante $a_{C_2}^H = 34,9 \text{ G}$ beruht also auf C-H-Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen ⁵²⁾.

Die Kopplungskonstanten der β -Protonen in den freidrehbaren Methylgruppen an C_1 betragen nach (2):

$$a_{C_1-CH_3}^H = B^H \cdot \cos^2 \theta \cdot \varrho_{C_1} \quad \text{mit } \varrho_{C_1} = 1 \text{ und } \cos^2 \theta = \frac{1}{2} \quad (2)$$

$$a_{C_1-CH_3}^H = \frac{1}{2} B^H = 23,1 \text{ G}$$

Für das β -Proton an C_2 , das durch die Verdrehung in einer Konformation mit dem Torsionswinkel $\theta = 0^\circ$ fixiert ist, ist nach derselben Gleichung (2) mit $\varrho_{C_1} = 1$ eine doppelt so große Kopplungskonstante, also

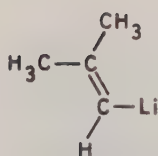
$$a_{C_2}^H = B^H = 46,2 \text{ G}$$

zu erwarten. Diese Kopplungskonstante gilt für einen sp^2 - sp^3 -Abstand ^{18, 54-56)}, da aber die Bindungslänge $C_1 - C_2$ als sp^2 - sp^2 -Abstand üblicherweise kürzer ist, sollte die Kopplungskonstante $a_{C_2}^H$ wegen der besseren π - σ -Überlappung noch größer als 46 G sein. Die experimentell gefundene Kopplungskonstante ist jedoch mit 34,9 G bedeutend kleiner.

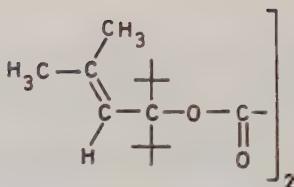
Dieser überraschende Befund sollte am Radikal 35 überprüft werden, für das gleiche Verdrehung wie in 34 erwartet werden kann. Durch die sterische Abschirmung der großen Spindichte an C_1 in 35 sollte 35 erheblich stabiler als 34 sein, dessen ESR-Spektrum bei -126° aufgenommen werden konnte ⁵²⁾, so daß es vielleicht möglich ist, ^{13}C -Spektren aufzunehmen, um aus ihnen weitere Hinweise zur Deutung der ungewöhnlich kleinen H-Kopplungskonstante an C_2 zu erhalten.

C 2.1) Umsetzung des Oxalsäure-bis-(1,1-di-tert.-butyl-3,3-di-methyl-allyl-esters) 36 mit K/Na-Legierung

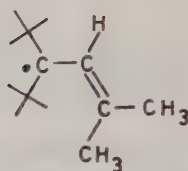
Der Diester 35 wurde, wie die bereits beschriebenen Oxalsäurediester, durch Reaktion von 1-Lithium-2-methylpropen-1 37 mit Di-tert.-butyl-keton 10 und anschließender Umsetzung mit Oxalylchlorid dargestellt.



37



36



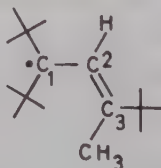
35

Die Vinyllithiumverbindung 37 erhält man aus der entsprechenden Bromverbindung 38, die durch HBr-Abspaltung aus 1,2-Dibrom-2-methylpropan entsteht. Die Konstitution des Diesters 36 (Fp. 100°) ist durch NMR, IR und CH-Analyse gesichert.

Die Umsetzung des Diesters 36 mit K/Na-Legierung führt nicht zum Radikal 35. Auch Versuche, 35 photolytisch bei tiefer Temperatur zu erzeugen, waren bisher erfolglos. Die geringe Stabilität des Radikals 35 gegenüber den bisher vermessenen verdrillten Allylradikalen ist kein Effekt verminderter Verdrillung, da ja bereits 34 um 90° verdrillt ist, sondern beruht vermutlich (s.u.) auf geringerer sterischer Abschirmung am C₃-Atom.

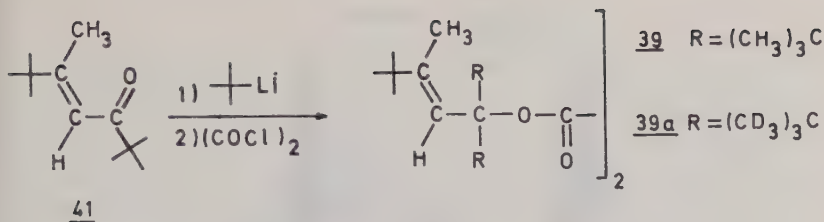
C 2.2) Darstellung des Oxalsäure-bis-(1,1,3-tri-tert.-butyl-3-methyl-allyl-esters) 39 und des in den α-tert.-Butylgruppen perdeuterierten Analogen 39a

Da die Darstellung des Radikals 35 nicht gelang, wurde versucht, das sterisch sicher stärker abgeschirmte und damit möglicherweise stabilere Radikal 40 zu erzeugen.



40

40 sollte mit K/Na-Legierung aus dem entsprechenden Oxalsäurediester 39 zugänglich sein. Da das Keton 41⁵⁷⁾ vorhanden war, wurde versucht, durch Reaktion mit tert.-Butyl-lithium und anschließender Umsetzung den Oxalsäurediester 39 herzustellen.



Diese Reaktion führte zu einem Gemisch, das nach dem NMR-Spektrum zwar den Diester 39 enthalten könnte, aus dem 39 aber nicht abgetrennt werden kann. Es wurde deshalb versucht, den Diester nach der bisher erfolgreichen Methode über die Vinyl lithiumverbindung darzustellen. 2-tert.-Butyl-propen⁵⁸⁾ wurde über die Dibromverbindung 42 in das 1-Brom-2-tert.-butyl-propen-1 43⁵⁹⁾ überführt, das mit Lithium das entsprechende 1-Lithium-2-tert.-butyl-propen-1 44 ergibt. Mit 44 und Di-tert.-butyl-keton erhält man dann den Oxalsäurediester 39 als weißen Feststoff vom Fp. 104°, dessen Konstitution durch NMR, IR und CH-Analyse bestätigt wird.

Der Oxalsäurediallylester 39a wurde analog zu 9a durch Reaktion der Vinyl lithiumverbindung 44 mit dem perdeuterierten Di-tert.-butyl-keton erhalten. Der Ester 39a ist ein weißer Feststoff vom Fp. 100°, sein NMR-Spektrum unterscheidet sich bis auf das fehlende Signal für die α-ständigen tert.-Butylgruppen nicht vom NMR-Spektrum von 39.

C 2.3) ESR-Spektren des 1,1,3-Tri-tert.-butyl-3-methyl-allylradikals 40 und
des in den α-tert.-Butylgruppen perdeuterierten Analogen 40a

Dem ESR-Spektrum von 40 (Abb.11 oben) kann eine große Kopplungskonstante von 32,3 G für 1 H-Atom entnommen werden. Selbst aus einer gespreizten Tiefeldgruppe (Abb.12 oben) können keine weiteren Kopplungskonstanten abgelesen werden.

Den ¹³C-Satellitenspektren (Abb.11 unten), die bei hoher Verstärkung aufgenommen werden können, kann eine ¹³C-Kopplungskonstante von 47,6 G für 1 C-Atom entnommen werden. Diese Kopplungskonstante wird aufgrund der gleichen Argumente wie im verdrillten Allylradikal 8 dem C₁-Atom zugeordnet. Auch 40 ist also maximal um die C₁-C₂-Bindung verdrillt.

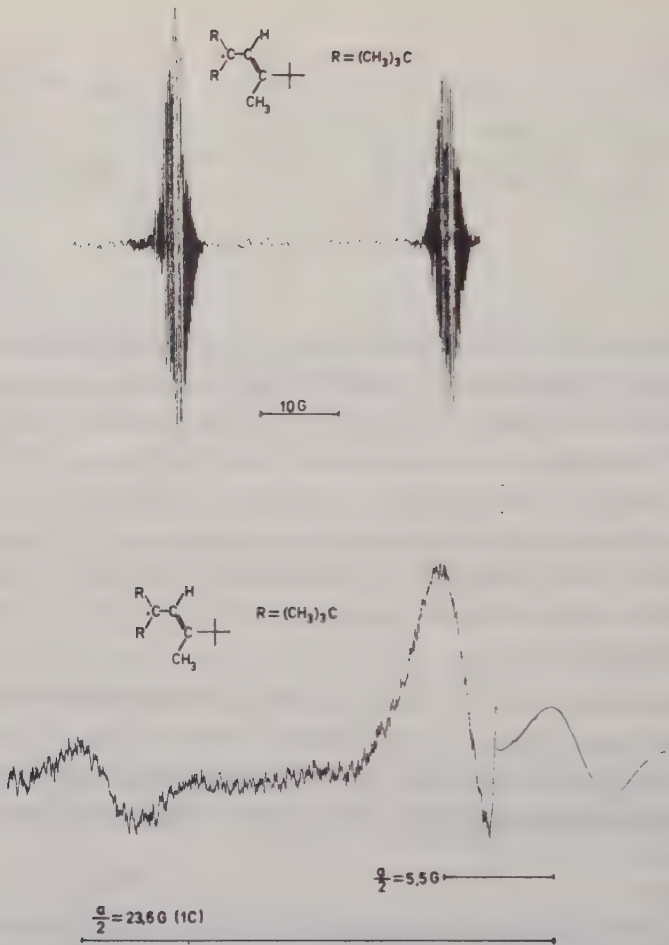


Abb. 11: (oben) ESR-Spektrum des 1,1,3-Tri-tert.-butyl-3-methyl-allylradikals 40, in Benzol bei 25° ;
(unten) ^{13}C -Satellitenspektren von 40.

Die ^{13}C -Kopplungskonstante von 11 G für 9 oder 10 C-Atome wird wie in 8 zugeordnet. Die Ausdehnung dieses Satellitenspektrums mit der ^{13}C -Kopplungskonstante 11 G ist durch die große Anzahl der mitkoppelnden Protonen so verbreitert, daß der Bereich, in dem das ^{13}C -Satellitenspektrum mit einer Kopplungskonstante von ca. 18 G für das C_3 -Atom erwartet wird, überdeckt ist.

40a wird durch Umsetzung von K/Na-Legierung mit dem entsprechenden Oxalsäurediester 39a erhalten. Aus dem ESR-Spektrum von 40a (Abb.13) können die Kopplungskonstanten $a^H = 32,3 \text{ G}$ (1 H) und $a^H = 1,0 \text{ G}$ (3 H) abgelesen werden. Der gespreizten Tieffeldgruppe kann zusätzlich eine Kopplungskonstante von $0,05 \text{ G}$ entnommen werden (Abb. 12 unten).

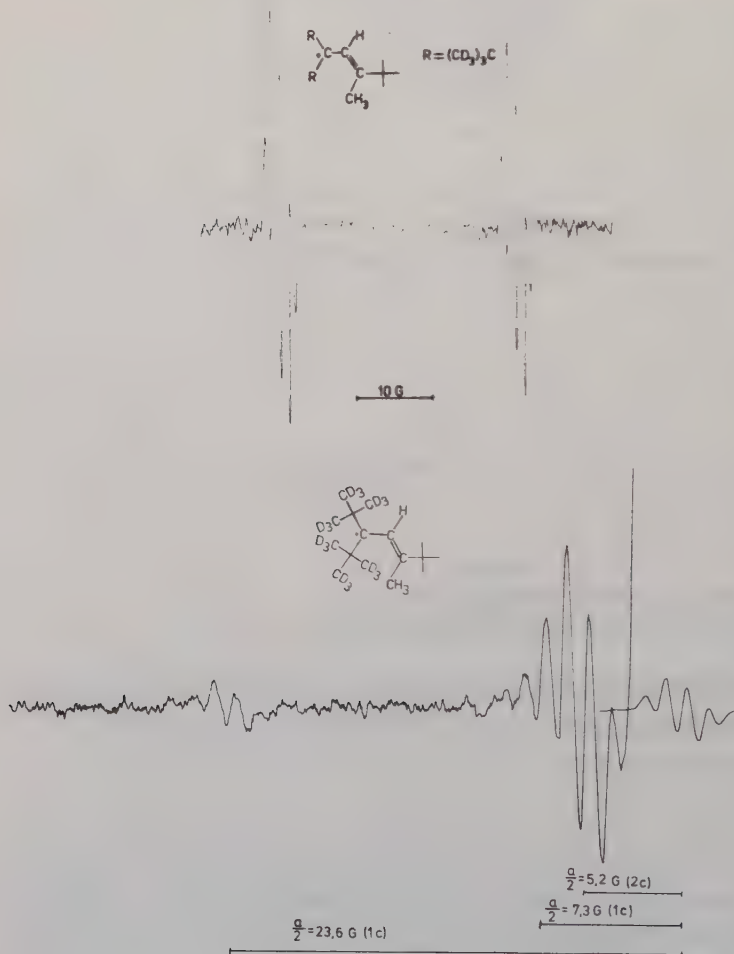


Abb.13: (oben) ESR-Spektrum des 1,1-Di- $[(\text{d}_9)]$ -tert.-butyl-3-tert.-butyl-3-methyl-allylradikals 40a, in Benzol bei 25° ;
(unten) ^{13}C -Satellitenspektren von 40a.

Die große Dublettaufspaltung in den ESR-Spektren von 40 und 40a von $a^H = 32,3 \text{ G}$ muß den Protonen an C_2 zugeordnet werden und $a^H = 1,0 \text{ G}$ für 3 H den Methylprotonen der Methylgruppe an C_3 . Die für δ -Protonen beträchtliche Kopplungskonstante $a^H_{CH_3} = 1,0 \text{ G}$ beruht möglicherweise auf der geometrischen Lage der Methylprotonen direkt über dem p-Orbital an C_1 , in dem die gesamte Spindichte lokalisiert ist.

In den Radikalen 40 und 40a findet man mit der Kopplungskonstante des β -Protons an C_2 von $a^H_{C_2} = 32,3 \text{ G}$ eine noch geringere Kopplungskonstante als in 34 ($a^H_{C_2} = 34,9 \text{ G}$). Zu erwarten war eine Kopplungskonstante von ca. 47 G .

Aus den bei hoher Verstärkung aufgenommenen ^{13}C -Satellitenspektren (Abb. 13 unten) können folgende ^{13}C -Kopplungskonstanten abgelesen werden:

$a^C = 47 \text{ G}$ (1 C), diese Kopplungskonstante muß dem C_1 -Atom zugeordnet werden;

$a^C = 10,4 \text{ G}$ (6 C), dieser Parameter wird den 6 Methyl-C-Atomen der tert.-Butylgruppen an C_1 zugeordnet. Die dritte ^{13}C -Kopplungskonstante von $a^C = 14,6 \text{ G}$

(1 C) wird dem C_3 -Atom zugeordnet, dem β -C-Atom mit dem Torsionswinkel $\Theta = 0$. Für dieses C-Atom, dessen ^{13}C -Kopplungskonstante allein durch C-C-

Hyperkonjugation (s. Kap. C 1) bestimmt wird, wird mit der am verdrehten Allyl- und Benzylradikal (8a, 7) ermittelten Proportionalitätskonstanten $B^C = 17,6 \text{ G}$

eine ^{13}C -Kopplungskonstante von $17,6 \text{ G}$ erwartet. (Nach Gl. (2) mit $\Theta = 0$ und

$\zeta_{C_1} = 1$.) Der experimentelle Wert ist mit $a^C_{C_3} = 14,6 \text{ G}$ deutlich kleiner.

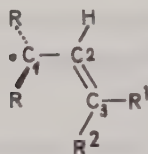
Im Radikal 40a findet man also zwei Kopplungskonstanten für β -Kerne, die kleiner sind als die vorausgesagten: $a^H_{C_2} = 32,3 \text{ G}$ (gegenüber mindestens 46 G) und $a^C_{C_3} = 14,6 \text{ G}$ (gegenüber $17,6 \text{ G}$). Zur Deutung dieser ungewöhnlichen Kopplungskonstanten nehmen wir eine Dehnung der C_1 - C_2 -Bindung an.

Bei einer verlängerten C_1 - C_2 -Bindung in 40 überlappen die p-Orbitale und die σ -Orbitale weniger. Daraus resultiert eine geringere C-C- und C-H-Hyperkonjugation und damit kleine Kopplungskonstanten $a^H_{C_2}$ und $a^C_{C_3}$.

Eine INDO-Rechnung für das unsubstituierte, um 90° verdrehte Allylradikal 3⁴⁸⁾ zeigt, daß bei Vergrößerung des C_1 - C_2 -Abstandes die Kopplungskonstanten $a^H_{C_2}$ und $a^C_{C_3}$ erheblich abnehmen.

Allerdings erreichen $a_{C_2}^H$ und $a_{C_3}^C$ bei verschiedenen C_1-C_2 -Abständen die experimentellen Werte (Tab. 7, 3, 6).

Tabelle 7: Nach INDO berechnete ⁴⁸⁾ Kopplungskonstanten $[G]$ des um 90° verdrehten Allylradikals (C_2-C_3 : $1,34 \text{ \AA}$) und die experimentellen Kopplungskonstanten für die Radikale 40 und 40a.



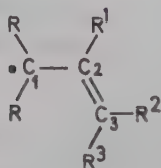
3: $R = R^1 = R^2 = H$

40: $R = R^1 = (CH_3)_3C, R^2 = CH_3$

40a: $R = (CD_3)_3C, R^1 = (CH_3)_3C, R^2 = CH_3$

		$C_1-C_2 \text{ \AA}$	$a_{C_2}^H$	$a_{C_3}^C$	$a_{C_1}^C$
1)	<u>3</u>	1,34	78,6	20,4	35,6
2)		1,40	63,0	17,0	37,5
3)		1,45	52,1	<u>14,5</u>	39,0
4)		1,50	43,0	12,3	40,5
5)		1,55	35,4	10,4	41,9
6)		1,57	<u>32,7</u>	9,8	42,5
7)	<u>40a</u>		32,3	14,6	47,6
8)	<u>40</u>		32,3	--	47,6

C 3) Tabellarische Zusammenfassung der H- und ¹³C-Kopplungskonstanten der ESR-spektroskopisch untersuchten verdrehten Allylradikale.



$R = (CH_3)_3C$

$R = (CD_3)_3C : \underline{a}$

Die Radikale mit deuterierten tert.-Butylgruppen sind durch a gekennzeichnet.

Tabelle 8: H-Kopplungskonstanten [G]

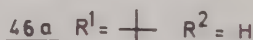
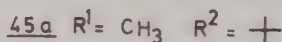
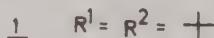
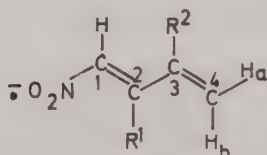
Nr.	R ¹	R ²	R ³	a _{R2}	a _{R3}	a _{R1}	a _R	g
<u>8</u>	CH ₃	H _a	H _b	3,4	0,96	0,71	0,45	2,0025
<u>8a</u>	CH ₃	H _a	H _b	3,3	0,92	0,75	0,07	
<u>40</u>	H		CH ₃	-	-	32,3	-	
<u>40a</u>	H		CH ₃	-	1,0	32,3	0,05	

Tabelle 9: ¹³C-Kopplungskonstanten [G]

Nr.	R ¹	R ²	R ³	a _{C1}	a _{}	a _{R1}	a _{C3}	g
<u>8</u>	CH ₃	H _a	H _b	46	12	-	-	
<u>8a</u>	CH ₃	H _a	H _b	44	10,8	17,6	17,6	
<u>14</u>	-(CH ₂) ₄ ⁻		H _b	46	11	18	18	
<u>14a</u>	-(CH ₂) ₄ ⁻		H _b	43	11	17	17	
<u>14b</u>	-CD ₂ -(CH ₂) ₃ ⁻		D	44	11	18	18	2,0024
<u>15</u>	-(CH ₂) ₃ ⁻		H _b	-	-	-	-	
<u>18</u>	CH ₃	CH ₃	H _b	44	11,4	16	16	
<u>40</u>	H		CH ₃	47,2	11	-	-	2,0025
<u>40a</u>	H		CH ₃	47	10,4	-	14,6	2,0025

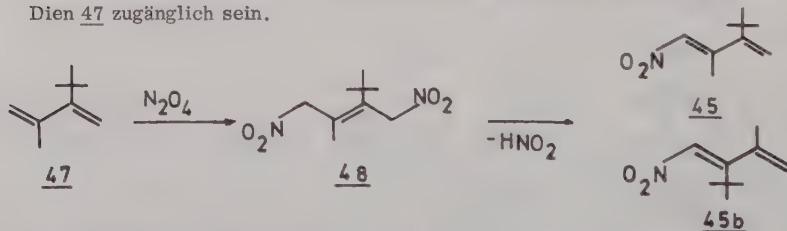
D) Homohyperkonjugation in Anionradikalen verdrehter Nitrodiene

Wenn die Deutung der unterschiedlichen H-Kopplungskonstanten an C₄ im verdrehten Nitrodien AR 1 durch Homohyperkonjugation ²⁾ richtig ist (s. Einleitung S.4), sollte bei Ersatz einer der sterisch anspruchsvollen tert.-Butylgruppen, die die Verdrehung verursachen, durch eine Methylgruppe oder ein H-Atom, wodurch die Verdrehung verringert oder ganz aufgehoben würde, das Verhältnis der H-Kopplungskonstanten an C₄ gegen Eins gehen. Deshalb sollten die Nitrodiene 45 oder 45b und 46 dargestellt und aus ihnen durch Elektrolyse die entsprechenden AR erzeugt werden.

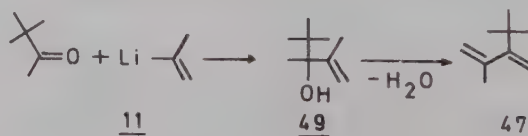


D 1.1) Darstellung des 1-Nitro-3-tert.-butyl-2-methyl-butadien-1,3 45

Analog zu dem Dien von 1 ²⁾ sollten 45 und 45b über N₂O₄-Addition an das Dien 47 zugänglich sein.

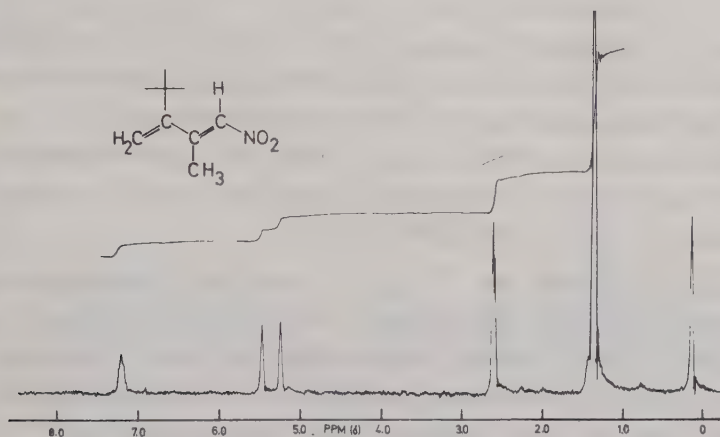


Das Ausgangsdien 47 wurde dargestellt durch Umsatz von Pinacolon mit 2-Lithiumpropen 11 ¹³⁾ zum Carbinol 49 und anschließender Eliminierung von H₂O, die sowohl mit PCl₃ ²⁾ als auch mit HMPT ^{60,61)} in guten Ausbeuten gelang (70%).



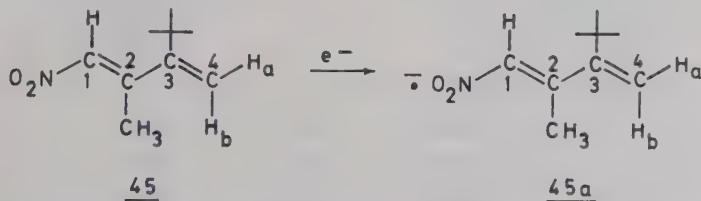
Die Addition von N_2O_4 an 47 ergab ein Gemisch, aus dem 48 nicht kristallin gewonnen werden konnte. Bei der präparativen DC des Additionsgemisches zer-
setzte sich eine Komponente zu 45, das eluiert und destillativ gereinigt wurde.

Die Konstitution von 45 ist durch Massen-, IR- und NMR-Spektrum bewiesen.
Die Aufspaltung des Signals für die Methylprotonen im NMR-Spektrum (Abb. 14)
zum Dublett schließt das Isomere 45b aus. Das ESR-Spektrum des AR von 45
bestätigt die Konstitution (s.u.).



D 1.2) ESR-Spektrum des AR 45a

Das AR 45a entsteht durch elektrolytische Finelektronenreduktion aus dem Nitrodien 45 (62, 63).



Die Abb. 15-17 zeigen die in Acetonitril (ACN) mit verschiedenen Wassergehalten aufgenommenen ESR-Spektren. Das in wasserfreiem ACN erhaltene Radikal ist so unbeständig, daß im ESR-Spektrum nur die intensivsten Linien aus dem Rauschen hervortreten.

Während üblicherweise die Stabilität der AR von Nitroverbindungen mit steigen-dem Wassergehalt des Lösungsmittels abnimmt, steigt sie überraschend beim AR 45a erheblich an.

Das ESR-Spektrum von 45a (Abb.16 oben) läßt sich simulieren (Abb.16 unten) mit den Kopplungskonstanten $a^N = 10,9 \text{ G}$, $a_{\text{CH}_3}^H = 9,1 \text{ G}$, $a^H = 3,3 \text{ G}$ (1 H) und $a^H = 1,2 \text{ G}$ (1 H). Die Kopplungskonstante $a^H = 3,3 \text{ G}$ für 1 H wird aufgrund der guten Übereinstimmung mit den Kopplungskonstanten der α -Protonen (ca. 3 G) in vergleichbaren AR von 1-Nitroalkenen ^{2,3)} dem Proton an C_1 zugeordnet. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten a^N und $a_{\text{C}_1}^H$ wird experimentell bestätigt durch die Lösungsmittelabhängigkeit dieser Kopplungskonstanten (Tab.10): in AR von 1-Nitroalkenen hängen neben den N-Kopplungskonstanten nur noch die Kopplungskonstanten des Protons an C_1 von der Polarität des Lösungsmittels ab ^{3,64)}. Die verbleibende Kopplungskonstante von $1,5 \text{ G}$ für 1 H muß also einem der beiden Protonen an C_4 zugeordnet werden.

In Analogie zum Nitrodien AR 1 ²⁾ ($a_{\text{C}_4, \text{b}}^H = 1,7 \text{ G}$) wird die Kopplungskonstante von $1,5 \text{ G}$ dem Proton H_b an C_4 zugeordnet. Durch eine Computersimulation des ESR-Spektrums von 45a bei einer Linienbreite von $0,4 \text{ G}$, sowie des Spektrums für 2% H_2O -Gehalt in ACN bei einer Linienbreite von $0,6 \text{ G}$ läßt sich abschätzen, daß die Kopplung des zweiten Protons an C_4 nicht größer sein kann als $a_{\text{C}_4, \text{a}}^H = 0,3 \text{ G}$.

Tabelle 10: Kopplungskonstanten a^N , $a_{\text{C}_1}^H$, $a_{\text{CH}_3}^H$ [G] von 45a in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (% H_2O = Gewichts-%)

1	2	3	4
% H_2O	a^N	$a_{\text{C}_1}^H$	$a_{\text{CH}_3}^H$
0	10,0	3,1	9,0
5	11,7	3,5	9,0
10	12,1	3,5	8,9
10% D_2O	12,0	3,6	8,9
20	12,5	3,6	9,3

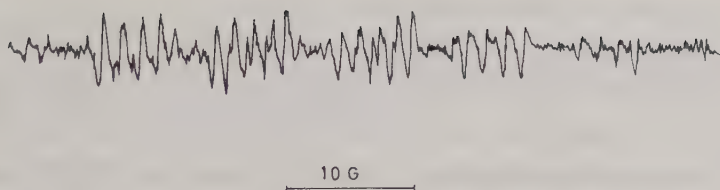


Abb. 15: ESR-Spektrum von 45a in ACN

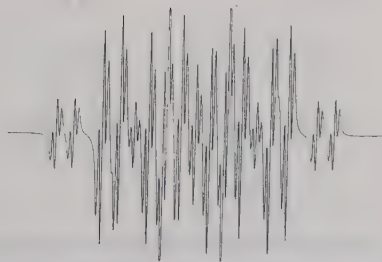
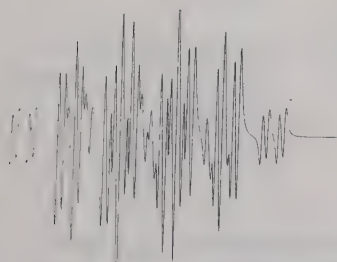
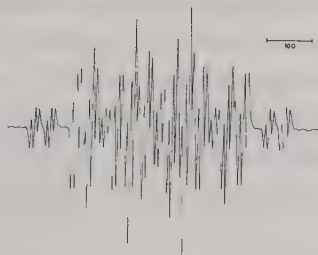
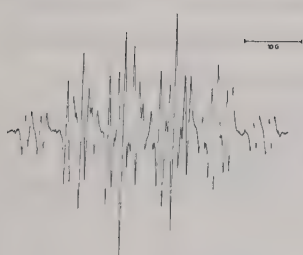


Abb. 16: (oben) ESR-Spektrum von 45a
in ACN/H₂O (98 : 2)
(Gew. -%)

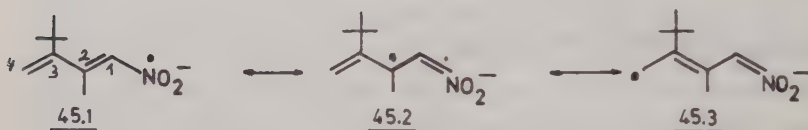
(unten) Simulation (Linienbreite: 0,6 G)

Abb. 17: (oben) ESR-Spektrum von 45a
in ACN/H₂O (90 : 10)
(Gew. -%)

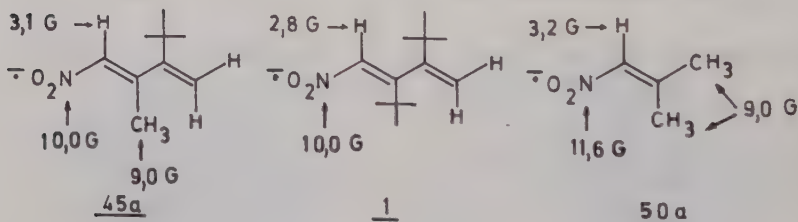
(unten) Simulation (Linienbreite:
0,6 G)

D 1.3) Diskussion der Kopplungskonstanten des AR 45a

Die Kopplungskonstanten von Methylprotonen sind nach $a_{C-CH_3}^H = \rho_{C-CH_3}^H \cdot \rho_C$ ⁶⁵⁾ der Spindichte an dem C-Atom, an dem die Methylgruppe steht, direkt proportional. Mit $a_{CH_3}^H = 9,0 \text{ G}$ folgt daraus, daß in 45a die Methylgruppe an ein C-Atom mit großer Spindichte gebunden ist, also an C_2 und nicht an C_3 (vgl. Grenzformel 45.2).



Dieser Befund und die gleich große H-Kopplungskonstante für die Protonen der β -Methylgruppen in 50a bestätigen die Konstitution des Nitrodiens 45. Die N-Kopplungskonstanten der AR 1 und 45a sind gleich groß und liegen in der Größenordnung der N-Kopplungskonstanten der AR von Nitroalkenen (z.B. 50a ⁹⁾). Daraus folgt, daß die AR 1 und 45a praktisch die gleiche Geometrie haben. Der Verdrillungswinkel um die C_2-C_3 -Bindung beträgt ca. 60° , wie für 1 ermittelt ²⁾).



Wegen der praktisch gleichen Geometrie ist auch die Spindichte ρ_{C_4} in den Radikalen 1 und 45a von gleicher Größe und für das AR 45a kann wie bei 1 nach der McConnell-Beziehung ($a_{C_4}^H = -24 \cdot \rho_{C_4}$ ²⁾) eine Kopplungskonstante von $-2,2 \text{ G}$ für die Protonen an C_4 erwartet werden. Experimentell findet man mit $1,5 \text{ G}$ für 1 H eine Kopplungskonstante dieser Größenordnung; die fehlende, nicht aufgelöste Kopplung des 2. Protons an C_4 ($\leq 0,3 \text{ G}$) ist damit erheblich kleiner. Diese ungewöhnlich kleine Kopplung kann durch Homohyperkonjugation erklärt werden.

Für H_a kommt zu dem negativen Anteil durch Spinpolarisation ($-2,2 \text{ G}$) an der Kopplungskonstante H_a wegen der positiven Spindichte an C_2 ein positiver Anteil durch Homohyperkonjugation. Beide Wechselwirkungen addieren sich und führen so zu der kleinen Kopplungskonstante für H_a .

Das AR 45a ist ein weiteres Beispiel dafür, daß starke Verdrillung (Fall b, s. Einleitung) in π -Radikalen zu stark verschiedenen Kopplungskonstanten geminaler Vinylprotonen führt.

D 1.4) Unerwartete Lösungsmittelabhängigkeit der H-Kopplungskonstanten an C_4

Während für das AR 1 bei Erhöhung der Lösungsmittelpolarität keine weitere Aufspaltung durch das 2. Proton an C_4 erhalten wurde, wird bei 45a ein erheblicher Einfluß sichtbar. In Abb. 18 sind die Aufspaltungen des Dubletts von H_{C_1} durch die Protonen an C_4 dargestellt.

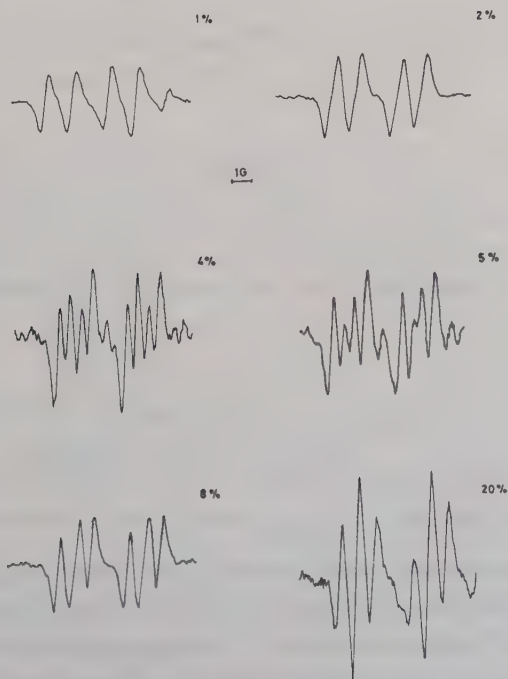


Abb. 18: Tieffeldgruppen der ESR-Spektren von 45a in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität.

In der Tabelle 11 sind die H-Kopplungskonstanten der Protonen an C_4 in Abhängigkeit vom H_2O -Gehalt (Gewichts-%) des Lösungsmittels Acetonitril (ACN) zusammengestellt.

Tabelle 11: H_{C_4} -Kopplungskonstanten [G] des AR 45a in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität (% = Gewichts-%)

1	2	3	4
AR	% H_2O	$a_{C_4}^H$, b	$a_{C_4}^H$, a
<u>45a</u>	0	1,5	$\leq 0,3$
	0,5	1,4	$\leq 0,3$
	1	1,3	$\leq 0,3$
	2	1,2	$\leq 0,3$
	4	1,3	0,8
	5	1,5	0,7
	8	0,8	0,8
	10	0,8	0,8
	10 % D_2O	0,9	0,9
	15	0,9	0,9
	20	0,8	0,8
<u>1</u>	0	1,7	0,5
	30	1,7	0,5

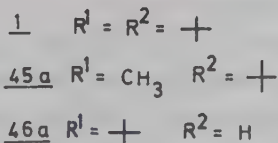
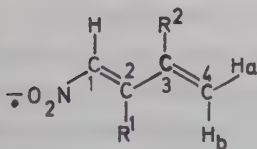
In dem AR 45a ändern sich die Kopplungskonstanten der Protonen an C_4 zweimal sprunghaft. Bei H_2O -Gehalten von 0 bis 2 % in ACN ist die Aufspaltung durch H_a von der Linienbreite verdeckt (Abb.18 oben). Die Signale des Dubletts von H_{C_1} werden durch das Proton H_b an C_4 zu einem Dublett aufgespalten. Bei 4 und 5 % H_2O in ACN ist jede Linie noch einmal zu einem Dublett aufgespalten (Abb.18 Mitte).

Diese Kopplung von 0,8 G kann nur von H_a , dem 2. Proton an C_4 , stammen. Die Kopplungskonstante des Protons H_b durchläuft bei 2 % H_2O ein Minimum und steigt beim Übergang zu 4 bis 5 % H_2O wieder an. Auffallend ist, daß bei diesen Wassergehalten der Unterschied der H-Kopplungskonstanten der Protonen an C_4 für das AR 45a mit nur 0,5 G deutlich kleiner ist als beim AR 1 ($\Delta = 1,2$ G), trotz der sonst gleichen Geometrie und Spinverteilung. Bei H_2O -Gehalten von 8 % an werden die Kopplungskonstanten der Protonen an C_4 überraschend identisch ($a_{C_4}^H = 0,8$ G (2 H)): im Spektrum findet man eine Aufspaltung der H_{C_1} -Linien zu einem Triplett (Abb. 18 unten). Durch Verwendung von D_2O statt H_2O konnte ausgeschlossen werden, daß diese erstaunliche Lösungsmittelabhängigkeit durch ein Proton verursacht wird, das aus dem H_2O an ein O-Atom der Nitrogruppe angelagert wird. Man findet mit D_2O in ACN für alle Kopplungskonstanten praktisch die gleichen Werte.

Dieser ungewöhnliche Einfluß der Solvation auf die Kopplungskonstanten der Protonen an C_4 in so großer Entfernung vom Ort der Solvation ist bisher einmalig. Seine Deutung erfordert weitere Untersuchungen an ähnlichen Modellsubstanzen.

D 2) Versuche zur Darstellung eines ebenen Nitrodiens

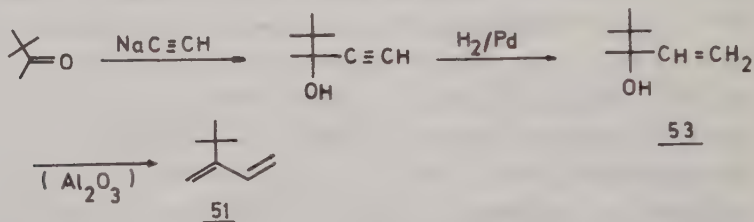
Da die Verdrillung in 1 um die C_2-C_3 -Bindung durch den Ersatz einer tert.-Butylgruppe durch eine CH_3 -Gruppe (1 $\rightarrow$ 45a) nicht verringert werden konnte, sollte als nächstes die CH_3 -Gruppe durch ein H-Atom ersetzt werden.



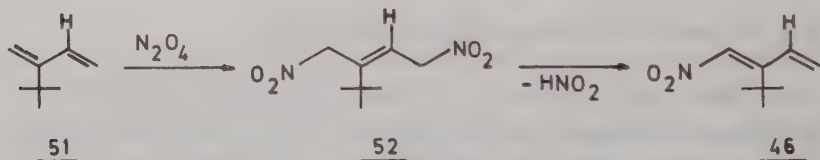
D 2.1) Versuche zur Darstellung von 1-Nitro-2-tert.-butyl-butadien-1,3 46

Durch N_2O_4 -Addition an das 2-tert.-Butyl-butadien-1,3 51

Das Nitrodien 46 sollte wie die Nitrodien 1 und 45 aus dem entsprechenden Butadien 51 über das N_2O_4 -Addukt 52 zugänglich sein ^{9,2,66,67}. Das Butadien 51 wird in der Literatur über folgende Stufenfolgen dargestellt ⁶⁸:



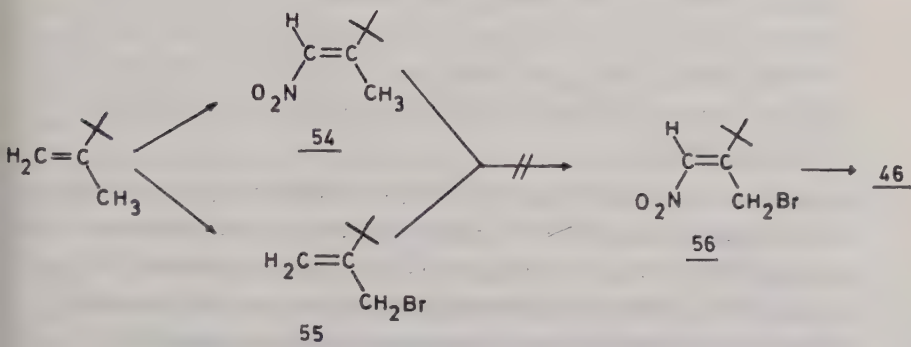
Für die Stufe 53→51 wurden andere Darstellungsmöglichkeiten versucht, die experimentell einfacher sind und höhere Ausbeuten erwarten lassen (s. exp. Teil). Nach der Methode von Monson ⁶⁰) und Lomas ⁶¹) erhält man das Butadien 51 in guten Ausbeuten (55%) durch Erhitzen des Carbinols 53 in HMPT auf 220°.



Die Addition von N_2O_4 an 51 wurde in Äther bei -15° ausgeführt. Aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch konnte, wie schon bei der Darstellung von 45, auch durch Abkühlen auf -78° das Dinitrobuten 52 nicht isoliert werden. Das Reaktionsgemisch ließ sich auch nicht durch präparative DC auftrennen, da sich einige Komponenten auf der Platte zersetzen. Unter der Annahme, daß 52 entstanden ist, wurde versucht, aus dem Additionsprodukt von N_2O_4 an 51 mit NH_3 /Äther ⁶⁹) (Ä) und mit NaOMe HNO_2 zu eliminieren. Beide Umsetzungen führten zu nicht auftrennbaren Gemischen.

Durch Zusammensetzen von Bruchstücken

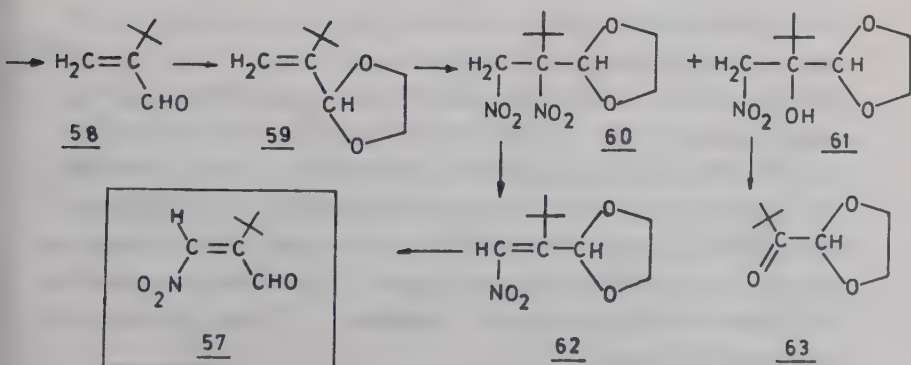
Da die N_2O_4 -Addition an das Dien 51 und Eliminierung nicht zum Nitrodien 46 führte, wurde versucht, das Nitrodien 46 in einer Wittig-Reaktion aus Bruchstücken zu synthetisieren, von denen eines schon die Nitrogruppe enthält.



Das Nitroolefin 54 ³⁾, hergestellt aus 2-tert.-Butyl-propen ⁵⁸⁾, ließ sich mit NBS ⁷⁰⁾ nicht in der Allylstellung zu 56 bromieren.

Die Addition von N_2O_4 an 55 führte zu einem nicht auftrennbaren Gemisch und die Umsetzung dieses Reaktionsgemisches mit NaOH, NEt_3 , $NEt(C_6H_{11})_2$ führte ebenfalls nicht zu 56.

Die Wittig-Reaktion mit der Nitrogruppe in der Ylidkomponente konnte also nicht durchgeführt werden. Um die Wittig-Reaktion mit einer Carbonylkomponente durchzuführen, die die Nitrogruppe enthält, mußte der Aldehyd 57 dargestellt werden.



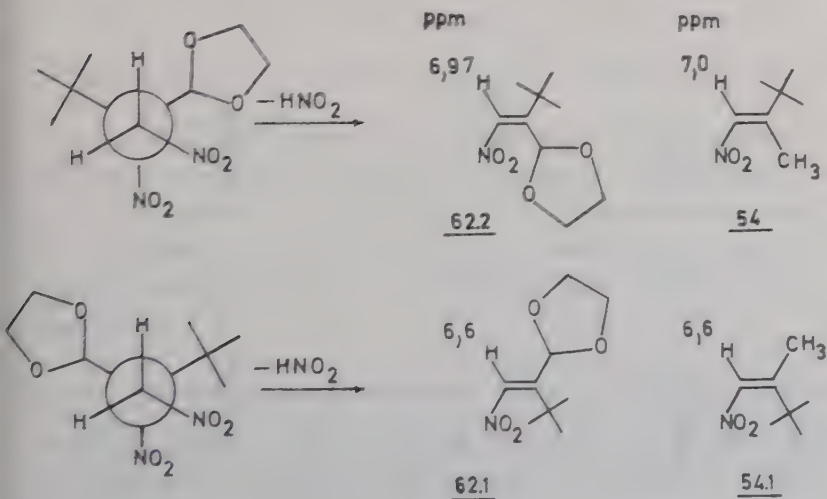
Der Aldehyd 58 ist durch eine Mannich-Reaktion aus tert.-Butyl-acetaldehyd zugänglich ⁷¹⁾. Da tert.-Butyl-acetaldehyd selbst nur über mehrere Stufen und in geringen Ausbeuten darstellbar ist, wurde versucht, den Aldehyd 58 aus dem Allylbromid 55 durch Oxidation zu synthetisieren. In der Literatur ist die Oxidation von Phenacylbromiden ^{72, 73)}, Benzylhalogeniden ^{74, 75)} und α -Brom-essigsäureestern ⁷⁶⁾ zu den entsprechenden Carbonylverbindungen durch Umsetzung mit DMSO bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen beschrieben. In einer nach Abschluß dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichung wird über die Oxidation von prim. Alkyl- und Allylhalogeniden mit DMSO in Gegenwart von AgBF_4 berichtet ⁷⁷⁾.

Analog dazu wurde versucht, 58 durch Oxidation mit DMSO aus 55 herzustellen. Die Umsetzung von 55 mit DMSO bei Raumtemperatur ergab auch nach mehrstündigem Rühren kein 58. Wird dagegen die Lösung von 55 in DMSO ca. 4 h auf 100° erhitzt, erhält man den Aldehyd 58 in Ausbeuten von 60%. Die direkte Addition von N_2O_4 an den Aldehyd 58 führt zu einem Gemisch, dessen NMR-Spektrum im Aldehydbereich mehrere Signale zeigt. Die Umsetzung dieses Gemisches mit $\text{NH}_3/\text{Ä}$ führt nicht zu dem Nitroolefinaldehyd 57. Um den Aldehyd 58 vor Oxidationsreaktionen mit N_2O_4 zu schützen, wurde 58 mit Äthylenglykoll in das Dioxolan 59 überführt. (NMR- und IR-Spektren belegen die Konstitution von 59.)

Die Addition von N_2O_4 an das Dioxolan 59 ergibt ein Reaktionsprodukt, das nach analytischer DC und NMR-Spektrum aus zwei Komponenten besteht. Diese beiden Komponenten konnten anhand der spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) als Dinitroverbindung 60 und als Nitroalkohol 61 identifiziert werden.

Die Dinitroverbindung 60 und der Nitroalkohol 61 lassen sich wegen ihrer sehr ähnlichen Löslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln nur relativ schwer trennen. Deshalb wurde bei der Eliminierung von HNO_2 das nicht aufgetrennte Additions-gemisch eingesetzt. Bei der Eliminierung mit NaOH entsteht dann neben dem Nitroolefindioxolan 62 (aus 60) auch das Ketodioxolan 63 (aus 61), die destillativ getrennt werden. Unter den schonenderen Bedingungen der Eliminierung mit $\text{NH}_3/\text{Äther}$ reagiert der Nitroalkohol 61 nicht und kann nach der Reaktion unverändert als Feststoff leicht abgetrennt werden. Das Eliminierungsprodukt besteht jedoch aus zwei Komponenten im Verhältnis 1 : 1, die über präparative DC getrennt werden können.

Die NMR-Spektren (Abb. 19) unterscheiden sich in Zahl und Intensitätsverhältnissen der Signale nicht, sondern nur in der chemischen Verschiebung, so daß angenommen werden kann, daß es sich um Stereoisomere handelt. Für Z/E-Isomere spricht, daß 62.1 und 62.2 bei der Eliminierung von HNO_2 aus 60 entstehen und zum anderen die gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebung der α -Protonen mit denen der Z/E-Isomere von 54³⁾. Das Isomere 62.2 dürfte die Z-Konfiguration haben, da das Vinylproton stärker entschirmt ist als in 62.1, was durch den Anisotropieeffekt einer sterisch weniger gehinderten Nitrogruppe zu erwarten ist⁵⁷⁾, 62.1 ist dann das E-Isomere. Gegen Z/E-Isomere spricht, daß bei der Hydrolyse von 62.1 und 62.2 sowie eines Gemisches von beiden, der gleiche Aldehyd 57 entsteht. In einer temperaturabhängigen NMR-Messung in DMSO wurde überprüft, ob die Stereoisomeren von 62 Konformere sind, die ihre Existenz einer stark behinderten Rotation um die Bindung C_2 - Dioxolangruppe verdanken. Für 62.1 und 62.2 als Konformere sollte man bei Temperaturerhöhung ein Zusammenfallen sich entsprechender Signale erwarten. Man findet jedoch nur eine temperaturbedingte Veränderung in der chemischen Verschiebung eines Signals (Abb. 19 unten). Zur endgültigen Strukturbestimmung sind weitere Untersuchungen nötig.



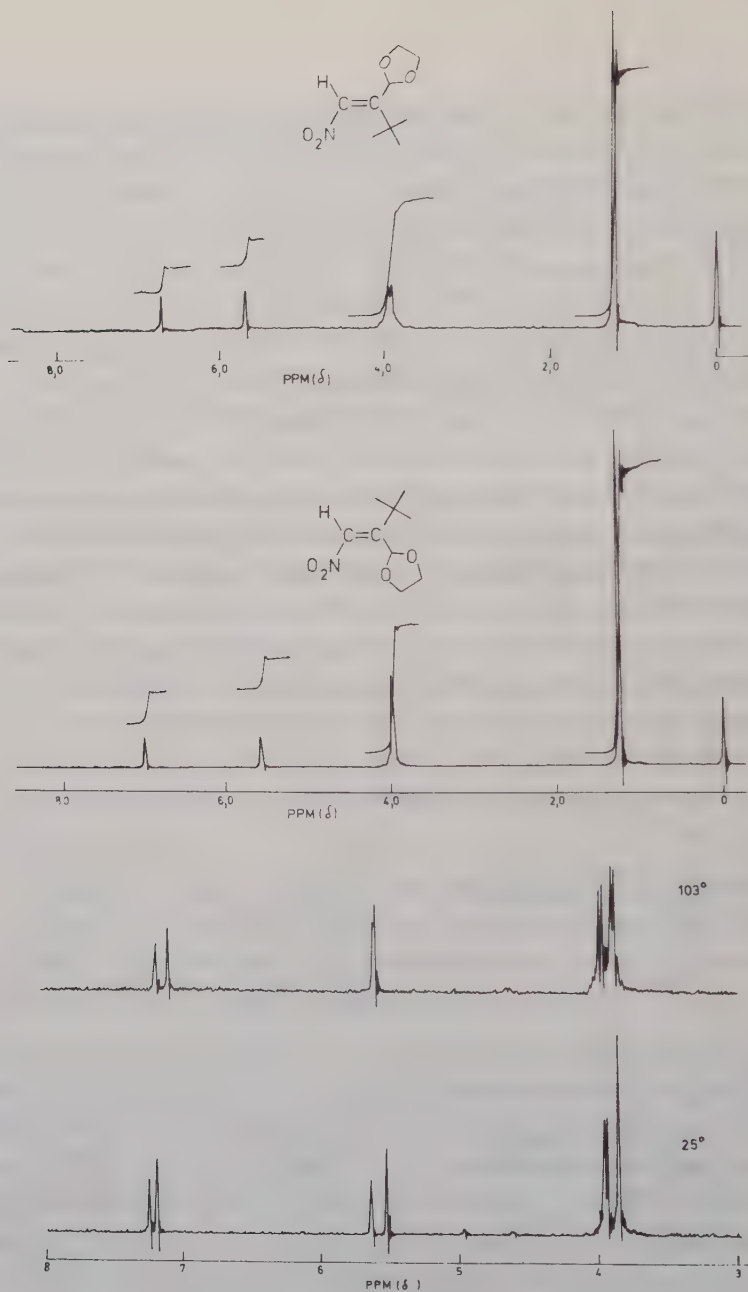


Abb.19: (oben, Mitte) NMR-Spektrum von **62.1** und **62.2** in CCl_4 ;

(unten) Olefinbereich eines Gemisches von **62.1** und **62.2** in DMSO [d_6] bei 25° und 103° .

Die Hydrolyse von 62 zum Nitroolefinaldehyd 57 gelang mit 17%iger HClO_4 in Ausbeuten von 40%. Die Konstitution des Aldehyds 57 ist durch das NMR-, IR- und MS-Spektrum bewiesen. Abb.20 zeigt das NMR-Spektrum von 57.

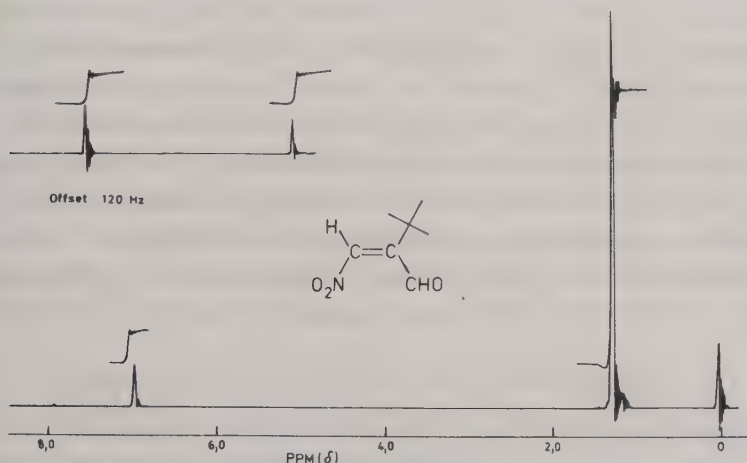
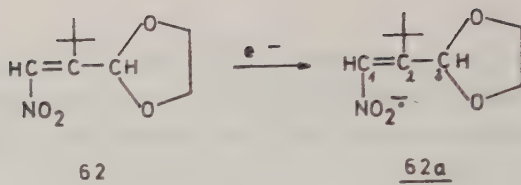


Abb.20: NMR-Spektrum des 1-Nitro-2-tert.-butyl-propenals 57 in CCl_4 .

Versuche, den Aldehyd 57 nach Wittig mit $(\phi)_3\text{PCH}_3$ Br und ϕLi sowie NaOEt und NaH in DMSO zu olefinieren, waren erfolglos. Die NMR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigten keine Signale für Olefinprotonen, wohl aber noch Aldehydprotonen, die aber nicht nur vom Ausgangsaldehyd 57 stammten; offenbar haben Nebenreaktionen an der Nitrogruppe oder der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung stattgefunden.

D 2.2) ESR-Spektrum des AR eines Nitroolefin 62 mit β -ständiger Dioxolangruppe

Am AR 62a, das sich elektrolytisch aus dem Nitroolefindioxolan 62.1 erzeugen läßt, wurde der Einfluß der Dioxolangruppe auf die Verdrillung im β, β -disubstituierten Nitroolefin 62 untersucht.



Das ESR-Spektrum (Abb.21) von 62a läßt sich mit den Kopplungskonstanten $a^{\text{N}} = 9,4 \text{ G}$, $a^{\text{H}} = 2,6 \text{ G}$ (1 H) und $a^{\text{H}} = 1,1 \text{ G}$ (1 H) simulieren. Die Protonen-
kopplung von $2,6 \text{ G}$ wird dem α -Proton zugeordnet aufgrund der guten Überein-
stimmung des Wertes mit den entsprechenden Kopplungskonstanten vergleichbarer
Nitroolefin-AR ^{2,3)}, sowie der Tatsache, daß dieser Kopplungsparameter die für
 α -Protonen typische Lösungsmittelabhängigkeit zeigt (s.exp.Teil, S.102). Die
Kopplungskonstante von $1,1 \text{ G}$ muß dann dem verbleibenden Proton H_{C_3} zugeordnet
werden.

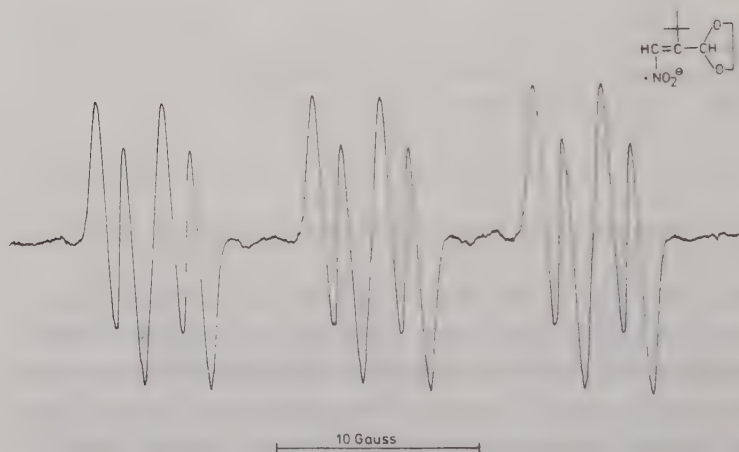


Abb.21: ESR-Spektrum des AR des 1-Nitro-2-tert.-butyl-propenal-äthylen-
acetals 62a, in ACN bei 25° .

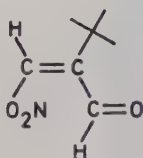
Die N-Kopplungskonstante des AR 62a ist mit $9,4 \text{ G}$ um $1,5 \text{ G}$ kleiner als die
N-Kopplungskonstante des ebenen AR 5a von 1-Nitro-2-tert.-butyl-äthen
($a^{\text{N}} = 10,9 \text{ G}$ ⁹⁾), das in β -Position keinen zweiten Substituenten trägt. Die
Kopplungskonstante des Protons an C_1 ist mit $a^{\text{H}}_{\text{C}_1} = 2,6 \text{ G}$ nur wenig größer als
 $a^{\text{H}}_{\text{C}_1} = 2,2 \text{ G}$ im AR 5a. 62a muß also weitgehend eben sein.

Die kleine Kopplungskonstante $a_{C_3}^H = 1,1 \text{ G}$ kann aufgrund einer Vorzugskonformation erklärt werden, in der die Bindung C_3-H in der Knotenebene des p-Orbitals an C_2 liegt.

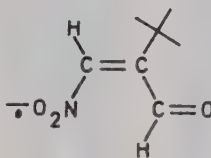
Bemerkenswert ist, daß in 62a trotz Einführung der Dioxolangruppe als zweiten Substituenten an C_2 die N-Kopplungskonstante um $1,5 \text{ G}$ kleiner ist als im AR 5a, während sie bei einer Methyl- oder Isopropylgruppe als zweitem Substituenten ansteigt (5a $\rightarrow$ 54a : $a^N = 10,9 \text{ G} \rightarrow 11,9 \text{ G}$ ⁹⁾ und $10,8 \text{ G}$ ⁵⁷⁾). 54a ist um die $N-C_1$ -Bindung verdreht, was auch die angestiegene Kopplungskonstante $a_{C_1}^H$ anzeigt (5a $\rightarrow$ 54a : $a_{C_1}^H = 2,2 \text{ G} \rightarrow 3,5 \text{ G}$). Da das Proton an C_3 nahe der Knotenebene des p-Orbitals an C_2 liegt, kommen die Dioxolan-O-Atome in Positionen, in denen ihre p-Orbitale mit den p-Orbitalen an C_2 überlappen können. Mit einer solchen Wechselwirkung der p-Orbitale an O und C_2 (Homokonjugation) kann möglicherweise die kleine N-Kopplungskonstante in 62a erklärt werden.

D 2.3) ESR-Spektrum des AR des 1-Nitro-2-tert.-butyl-propenals 57

Durch Einelektronen-Reduktion direkt in der ESR-Zelle konnte aus dem Nitroolefinaldehyd 57 das AR 57a erzeugt werden.



57



57a

Das ESR-Spektrum (Abb.22 oben) von 57a kann mit den Kopplungskonstanten $a^N = 4,5 \text{ G}$, $a^H = 1,7 \text{ G}$ (1 H), $a^H = 0,45 \text{ G}$ (1 H) und $a^H = 0,25 \text{ G}$ (9 H) simuliert werden (Abb.22 unten). Diese Kopplungskonstanten beweisen die Konstitution des AR 57a. Die Kopplungskonstante $a^H = 0,25 \text{ G}$ (9 H) muß den tert.-Butyl-protonen zugeordnet werden. Die Zuordnung der H-Kopplungskonstanten $a^H = 1,7 \text{ G}$ (1 H) und $a^H = 0,45 \text{ G}$ (1 H) zu H_{C_1} und H_{C_3} sollte experimentell durch ESR-Messungen bei verschiedener Lösungsmittelpolarität getroffen werden.

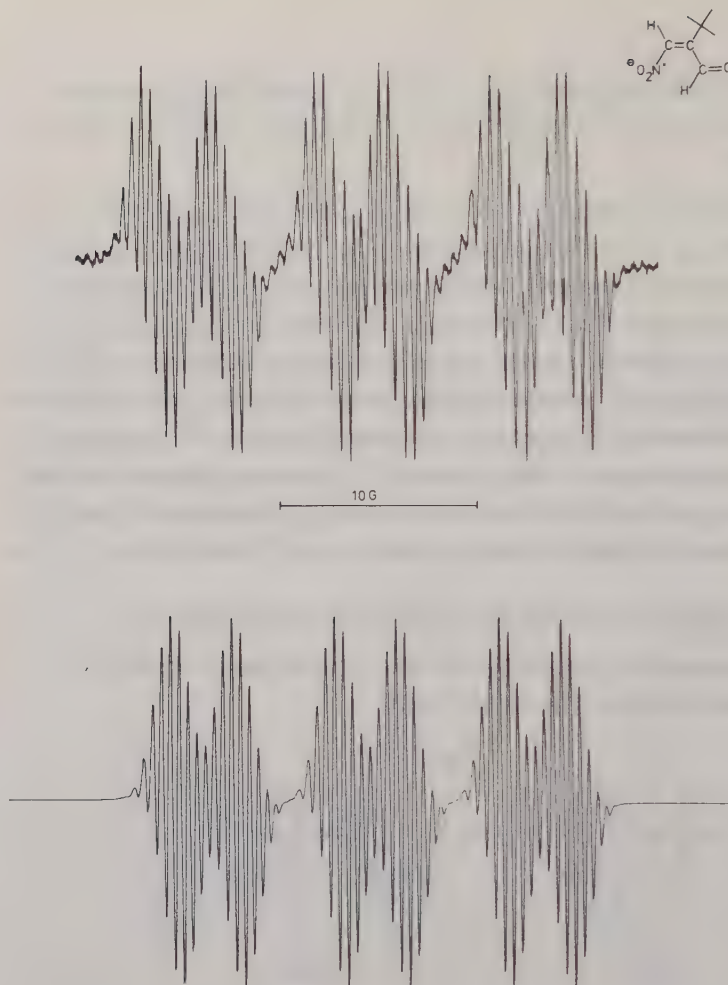


Abb. 22: (oben) ESR-Spektrum des 1-Nitro-2-tert.-butyl-propenals AR 57a,
in ACN bei 25°;
(unten) Simulation (Linienbreite: 0,1 G).

In der Tabelle 12 sind die für verschiedene Wassergehalte (Gewichts-%) ab-
gelesenen und simulierten Kopplungskonstanten (Abb. 23) aufgeführt.

Tabelle 12: Kopplungskonstanten [G] des AR 57a in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität (% H₂O = Gewichts-%).

LM ACN / H ₂ O	a_N	$a_{C_1}^H$	oder $a_{C_3}^H$	a_H^+
100/0	4,5	1,7	0,45	0,25
99/1	4,9	1,6	0,26	0,24
98/2	5,1	1,5	-	0,25
95/5	5,5	1,5	-	-

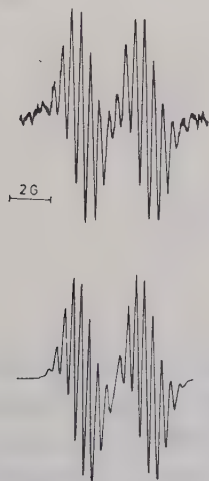


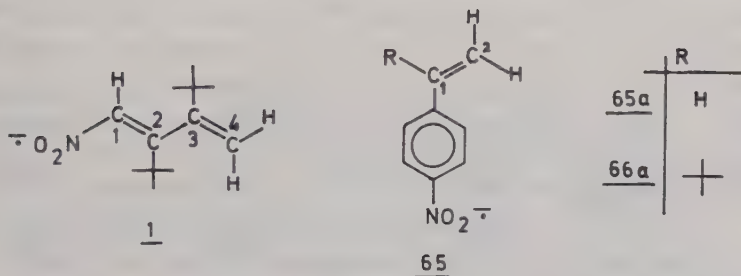
Abb. 23: (oben) Tieffeldgruppe des FSR-Spektrums von 57a, in ACN mit 1% H₂O;
(unten) Simulation (Linienbreite: 0,1 G).

Von den Kopplungskonstanten $a_{C_1}^H$, $a_{C_3}^H$ zeigt keine den erwarteten Anstieg, im Gegenteil, beide Kopplungskonstanten werden mit steigender Lösungsmittelpolarität kleiner. Eine Zuordnung in Analogie zum o-Nitrobenzaldehyd-AR ⁷⁸⁾ kann nicht vorgenommen werden, da seine Kopplungskonstanten nicht eindeutig zugeordnet sind. Eine eindeutige experimentelle Zuordnung der fraglichen Kopplungskonstanten könnte durch Deuterierung an der Aldehydgruppe von 57 über das Seebach-Reagenz ⁷⁹⁾ erfolgen und ist in Arbeit.

F) Homohyperkonjugation in p-Nitrostyrol-Anionradikalen

Da ebene 1-Nitrobutadien-AR nicht dargestellt werden konnten, konnte in der Reihe der Nitrobutadien-AR nicht gezeigt werden, ob bei verringerter Verdrillung der Einfluß der Homohyperkonjugation auf die H-Kopplungskonstanten an C_4 zurückgeht und das Verhältnis der Kopplungskonstanten dieser Protonen sich Eins nähert.

In der Reihe der Nitrostyrol-AR 65 ist das ebene AR 65a bekannt ^{35,42)}, das Verhältnis der Kopplungskonstanten an C_2 ist Eins. Durch die Einführung der tert.-Butylgruppe (66a) sollte Verdrillung um die $C_p - C_1$ -Bindung hervorgerufen und untersucht werden, ob die H-Kopplungskonstanten an C_2 verschieden werden.



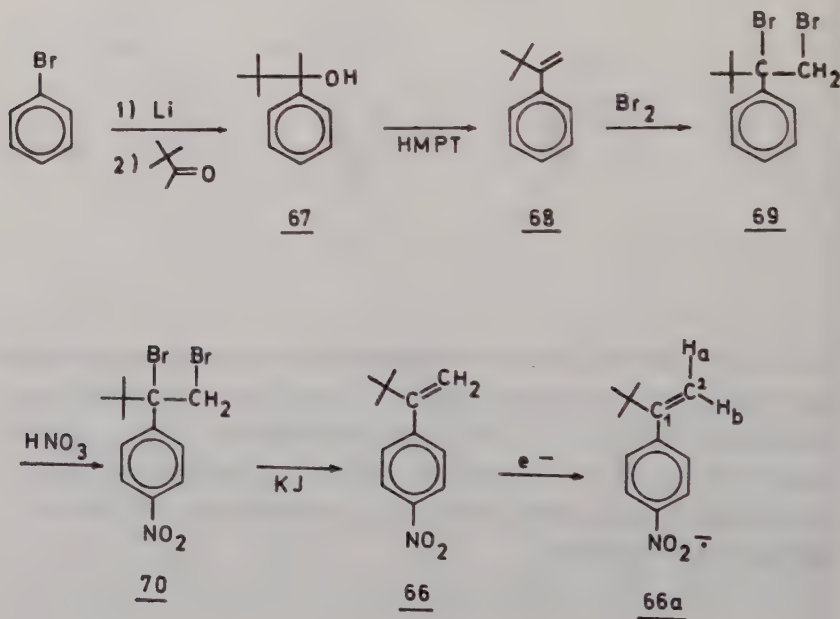
In den AR 65 sollten die gleichen Mechanismen Einfluß auf die Kopplungskonstanten der Protonen an C_2 der Vinylgruppe haben, wie in den AR der Nitrodienene auf die Kopplungskonstanten an C_4 . In den verdrillten Nitrodien-AR (z. B. 1) kommt es zu einer Überlappung des p-Orbitals an C_2 mit den $\sigma - C_4 - H$ -Bindungen; in den aromatischen Systemen ist das p-Orbital an C_p das für diese $\pi - \sigma$ -Delokalisierung relevante p-Orbital.

Die Spindichte an C_p kann aus der H_p -Kopplungskonstanten des Nitrobenzol-AR berechnet werden, wenn die sterische Hinderung in 65 durch den Rest R so groß ist, daß praktisch keine Konjugation zwischen Phenyl- und Vinylgruppe möglich ist. Nach der McConnell-Beziehung¹⁾ ($a = Q \cdot Q$, $Q = -23$ ⁶³⁾) beträgt bei einer Kopplungskonstante von $a_{C_p}^H = 3,97$ G im Nitrobenzol AR⁶³⁾ die Spindichte $\rho_{C_p} = 0,175$. Im AR 1 führte die Spindichte an C_4 und die Spindichte von $\rho_{C_2} = 0,43$ im Orbital von C_2 durch π - σ -Delokalisierung zu den Kopplungskonstanten $a_{H_a} = 0,5$ G und $a_{H_b} = 1,7$ G.

In einem ähnlich stark verdrehten AR (65) sollte der Anteil an den H-Kopplungskonstanten an C_2 durch Homohyperkonjugation daher zwar stark zurückgehen, aber doch zu verschiedenen Kopplungskonstanten führen.

E 1) Darstellung von p-Nitro- α -tert.-butyl-styrol 66

Das Nitrostyrol 66 wurde auf folgendem Weg dargestellt:



Die Stufen 1 bis 3 sind in der Literatur beschrieben (s.Kap. I 2). Abweichend von den dort angegebenen Darstellungsmethoden für das Styrol 68 wurde das Carbinol 67 mit HMPT bei 220° zu 68 in Ausbeuten von 70% umgesetzt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß Umlagerung zum isomeren 2,3-Dimethyl-3-phenyl-buten-1 vermieden wird.

Die Darstellung von 70 gelang durch die Umsetzung von 69 mit Nitriersäure in Essigsäure/Essigsäureanhydrid bei -10° . 70 fällt nach dem Aufarbeiten aus als schwach gelbliche kristalline Substanz vom Fp. 114° und ist durch NMR, IR und CHNBr-Analyse charakterisiert. 70 wird mit KJ in Äthanol ⁸⁰⁾ in das p-Nitro-styrol 66 umgewandelt. Die Konstitution von 66 (Fp. 45°) ist durch NMR, IR und CHN-Analyse bewiesen.

F 2) ESR-Spektrum des p-Nitro- α -tert.-butyl-styrol AR 66a

Das AR 66a wird durch elektrolytische Finelektronen-Reduktion aus dem Nitro-styrol 66 erzeugt (s.S. 48). Das ESR-Spektrum von 66a (Abb. 24 oben) läßt sich mit den Kopplungskonstanten $a^N = 10,4 \text{ G}$, $a^H = 3,25 \text{ G}$ (2 H), $a^H = 1,15 \text{ G}$ (2 H), $a^H = 0,5 \text{ G}$ (1 H) und $a^H = 0,4 \text{ G}$ (1 H) simulieren (Abb. 24 unten). Diese Kopplungskonstanten beweisen die Konstitution des Radikals 90a.

Da man für die Ringprotonen bei p-substituierten Nitrobenzol-AR stets für die ortho-Protonen die größere Kopplungskonstante findet ^{63,81,82)}, wird die $a^H = 3,25 \text{ G}$ (2 H) den ortho-Protonen und $a^H = 1,15 \text{ G}$ (2 H) den meta-Protonen in 66a zugeordnet. Die Kopplungskonstanten von 0,5 bzw. 0,4 G müssen den beiden verbleibenden Protonen H_a , H_b an C_2 zugeordnet werden. Die Zuordnung für N , H_o , H_m wird durch die gute Übereinstimmung mit den Kopplungskonstanten von Nitro-AR, die in p-Stellung mit der Vinylgruppe substituiert sind ^{35,36,42)}, bestätigt.

Diskussion der Kopplungskonstanten

Die Kopplungskonstanten von 0,5 bzw. 0,4 G für die Protonen an C_2 im AR 66a sind bedeutend kleiner als die H-Kopplungskonstanten im unsubstituierten (65a) ^{35,42)} und α -phenylsubstituierten (65 b) ³⁶⁾ Nitrostyrol-AR, die mit 2,4 G bzw. 1,6 G für je zwei äquivalente H-Atome angegeben sind.

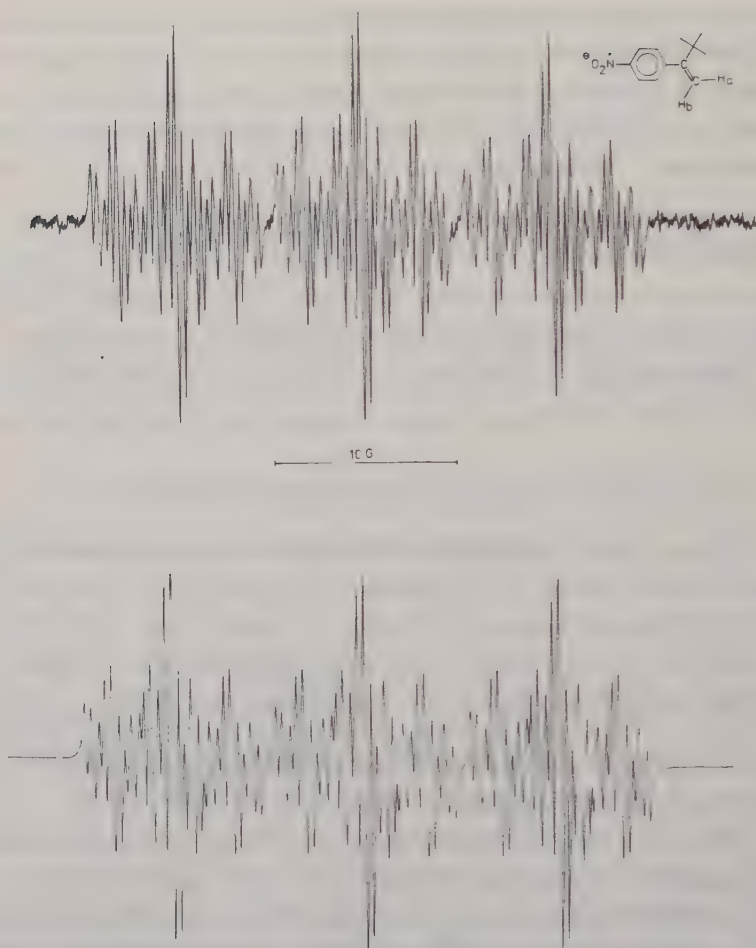
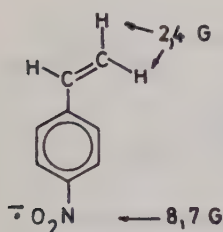


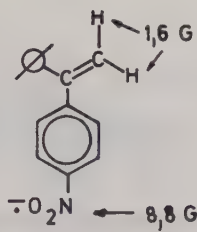
Abb. 24: (oben) ESR-Spektrum des p-Nitro- α -tert.-butyl-styrol AR 66a, in ACN bei 25°C;
(unten) Simulation (Linienbreite: 0,18 G).

Daraus folgt, daß 66a stark um die C_p-C_1 -Bindung verdreht ist. Die starke Verdrehung wird durch die N-Kopplungskonstante bestätigt, die mit 10,4 G erheblich größer ist als die der AR 65a,b und in der Größenordnung der 4-Alkylnitrobenzol AR ($4-CH_3: a^N = 10,8^{63}$) liegt.

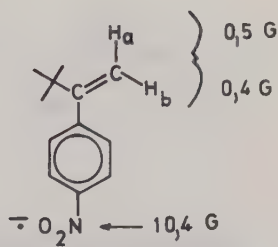
Im Gegensatz zu den Protonen an C_2 in 65a,b sind die Protonen an C_2 in 66a nicht äquivalent.



65a



65b



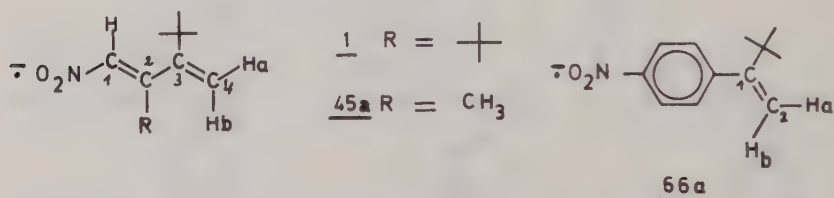
66a

Daraus folgt, daß Homohyperkonjugation auch im Radikal 66a Einfluß auf die H-Kopplungskonstanten an C_2 hat. Die geringe π -Spindichte im π -Zentrum C_p ($\rho_{C_p} = 0,175$), dem für die π - σ -Delokalisierung relevanten p-Orbital, gegenüber den π -Spindichten in den entsprechenden π -Zentren der Radikale 8 und 1 ($\rho_{C_1} = 1$, $\rho_{C_2} = 0,43$) macht die kleinen H-Kopplungskonstanten an C_2 in 66a verständlich.

Die N-Kopplungskonstante von 66a gibt einen Hinweis auf das Ausmaß der Verdrehung im Radikal. Mit $a^N = 10,4$ G liegt die N-Kopplungskonstante von 66a zwischen den entsprechenden Werten für das Nitrobenzol AR und p-Nitrotoluol AR ($10,3$ G bzw. $10,8$ G⁶³). Daraus kann geschlossen werden, daß praktisch kein Spin in die Vinylgruppe delokalisiert ist. Daraus folgt weiter, daß die Verdrehung praktisch 90° beträgt, also der Fall a (s. Einleitung) vorliegt. Es muß dann die größere Kopplungskonstante dem Proton H_a an C_2 in 66a zugeordnet werden.

E 3) Lösungsmittelabhängigkeit der H-Kopplungskonstanten an C₂ in 66a

Die Protonen an C₄ in 45a zeigten eine ungewöhnliche Lösungsmittelabhängigkeit (s.Kap. D 1.4), dagegen wurde für die Protonen an C₄ in 1 keine Lösungsmittelabhängigkeit beobachtet ²⁾. Am AR 66a sollte untersucht werden, wie die Protonen an C₂ von der Polarität des Lösungsmittels abhängen, um Hinweise auf die Ursache der Lösungsmittelabhängigkeit in 45a zu erhalten.



Die elektrolytische Erzeugung des Radikals 66a wurde in Acetonitril und in Acetonitril/Wasser-Gemischen durchgeführt. Die Kopplungskonstanten, die aus den so erhaltenen Spektren (Abb.25) abgelesen werden können, sind in der Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Kopplungskonstanten [G] von 66a in Acetonitril/Wasser-Gemischen (Gewichts-%).

ACN/H ₂ O	a ^N	a ^H _O	a ^H _m	a ^H _{Ha}	a ^H _{Hb}
100/0	10,4	3,25	1,15	0,5	0,4
98/2	11,2	3,2	1,15	0,5	0,3
96/4	11,5	3,25	1,15	0,5	0,3
90/10	12,0	3,4	1,2	0,55	0,25

Die Kopplungskonstanten für N, H_O, H_m zeigen das für p-substituierte Nitrobenzol AR erwartete Verhalten ⁶⁴⁾: a^N steigt stark an, a^H_{H_O} nur geringfügig und a^H_{H_m} bleibt praktisch unverändert.

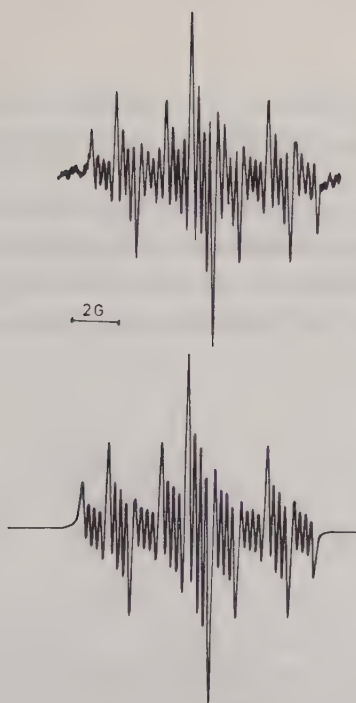


Abb. 25: (oben) Tieffeldgruppe des ESR-Spektrums des p-Nitro- α -tert.-butylstyrol AR 66a in ACN mit 10% H_2O ;
(unten) Simulation (Linienbreite: 0,15 G).

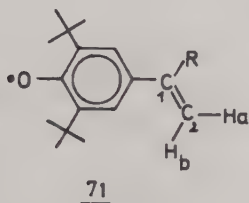
Ungewöhnlich ist dagegen das Verhalten der H-Kopplungskonstanten an C_2 mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels. Die Abb. 25 zeigt das Tieffeld-Triplett des ESR-Spektrums, das in ACN mit 10% H_2O aufgenommen wurde und dessen Simulation (Abb. 25 unten) mit den Parametern aus der Tabelle 13. Die Triplettaufspaltung durch die beiden sehr ähnlichen Kopplungsparameter (0,5 bzw. 0,4) wird zu einer doppelten Dublettstruktur mit stark verschiedenen Kopplungskonstanten von 0,55 und 0,25 G, wobei sich die Linienbreite nicht meßbar ändert. Im AR 66a zeigen die H-Kopplungskonstanten an C_2 einen anderen Gang der Lösungs-mittelabhängigkeit als im AR 45a. Dort waren bei geringem Wassergehalt in ACN die H-Kopplungskonstanten an C_4 verschieden und wurden bei höherem Wassergehalt äquivalent.

Im AR 66a dagegen sind die Protonen an C_2 in wasserfreiem ACN nahezu äquivalent und werden mit steigendem Wassergehalt in ACN verschieden.

Das Nitrostyrol AR 66a ist nach dem Nitrodien AR 45a ein weiteres Beispiel für eine ungewöhnliche Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten der geminalen Vinylprotonen. Auch für die Lösungsmittelabhängigkeit der geminalen Vinylprotonen an C_2 in 66a ist zur Zeit keine Deutung möglich.

F) Homohyperkonjugation in p-Vinylphenoxylen

In den Ausgangsphenolen für die p-Vinylphenoxylen 71 sollte es relativ leicht möglich sein, über Halogenierung und anschließenden Halogen/Metall-Austausch spezifisch an C₂ zu deuterieren, da in den Phenolen keine Komplikationen wie bei den Nitroverbindungen auftreten sollten.



Das p-Orbital, von dem in den Phenoxylen eine π - σ -Delokalisierung zu den σ -C₂-H-Bindungen ausgehen kann, ist das am para-C-Atom des aromatischen Rings.

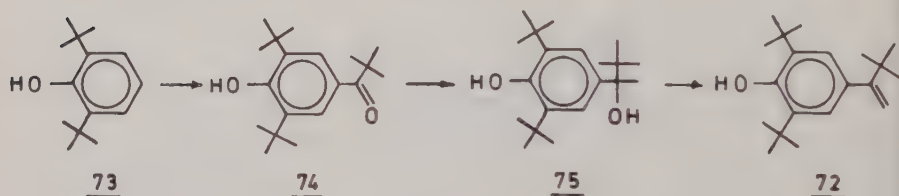
Die Spindichte Verteilung in Phenoxylen ist weitgehend unabhängig von den Substituenten. So beträgt die π -Spindichte beim unsubstituierten ⁸³⁾, wie beim di- und tri-alkyl-substituierten ⁸³⁻⁸⁷⁾ Phenoxy ca. 0,4 für das C_p-Atom. Ähnliche Spindichten (ca. 0,38) für das C_p-Atom in Phenoxylen mit einer Carbonylgruppe als p-Substituent wurden aufgrund von ¹³C-Kopplungskonstanten ermittelt ²⁸⁾.

Da im AR 1 die Spindichte im p-Orbital an C₂, dem für π - σ -Delokalisierung in verdrehten Nitrodien-AR relevanten p-Orbital, mit $\rho_{C_2} = 0,43$ einen sehr ähnlichen Wert hat, sollte man für die Kopplungskonstanten $a_{C_2}^H$ in Phenoxylen mit ähnlich verdrehter Vinylgruppe Werte von der gleichen Größenordnung wie $a_{C_4}^H$ in AR 1 finden, also ca. 1,7 G bzw. 0,5 G.

Starke Verdrillung um die C_p-C_1 -Bindung ist in dem Phenoxyl 71a mit R=tert.-butyl zu erwarten, 71b mit R=CH₃ sollte nahezu eben sein.

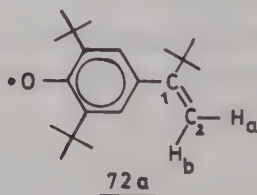
F 1) ESR-Spektrum des p-(α -tert.-Butyl-vinyl)-phenoxyls 72a

Phenoxyle werden im allgemeinen durch Oxidation aus den entsprechenden Phenolen dargestellt. Das α -tert.-Butyl-vinyl-phenol 72 ist in der Literatur nicht beschrieben. 72 wurde über folgende Reaktionsstufen dargestellt:



Das Keton 74 wird durch Friedel-Crafts-Acylierung aus 73 und Pivaloylchlorid mit (CF₃CO)₂O als Katalysator hergestellt^{89, 90}). Das Carbinol 75 erhält man durch Umsetzung von 74 mit dem fünffachen Überschuß an CH₃MgBr in THF. Durch Erhitzen von 75 in HMPT auf 220° wird das Vinylphenol 72 dargestellt, dessen Konstitution durch die spektralen Daten bewiesen ist.

Das Vinylphenoxyl 72a konnte durch Oxidation mit PbO₂ aus 72 in Benzol und Cyclopentan als Lösungsmittel erzeugt werden.



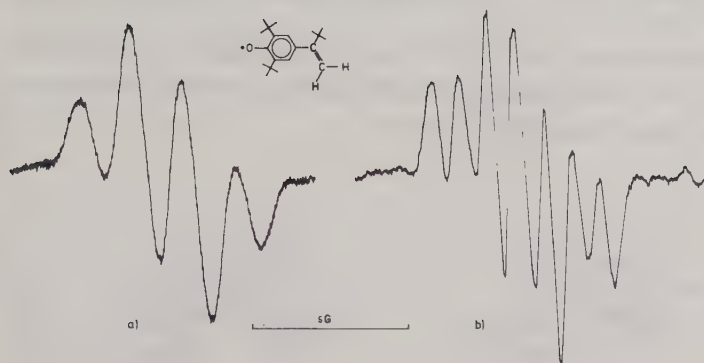


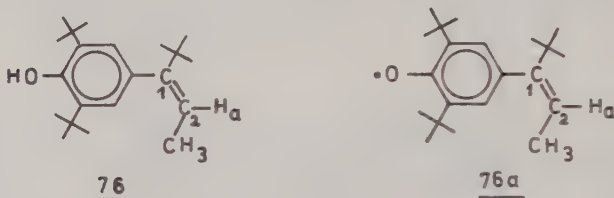
Abb. 26: ESR-Spektrum des p-(α -tert.-Butyl-vinyl)-phenoxyls 72a
a) in Benzol bei 25°, b) in Cyclopentan bei 25°.

In Benzol als Lösungsmittel besteht das ESR-Spektrum (Abb. 26 a) von 72a aus einem Quartett mit der Kopplungskonstante $a^H = 1,7 \text{ G}$. Die Linienbreite ist mit 0,9 G so groß, daß keine weiteren Kopplungskonstanten abgelesen werden können. Wird in Cyclopentan oxidiert, so wird dieses Quartett von einem Triplet mit $a^H = 1,7 \text{ G}$ überlagert (Abb. 25 b). Die g-Faktoren der beiden Radikale sind praktisch gleich, so daß die Radikalspezies der gleichen Klasse angehören dürften und vermutet werden kann, daß die Triplettaufspaltung von einem Folgeradikal verursacht wird.

Zwei der drei äquivalenten Protonen, die zu der Quartetaufspaltung führen, müssen den meta-Protonen in 72a zugeordnet werden, da in praktisch allen Phenoxylen Werte in dieser Größenordnung für die meta-Protonen gefunden werden⁸³⁻⁸⁷). (Im Phenoxyl von 75 beträgt die Kopplungskonstante $a_m^H = 1,66 \text{ G}$.) Die 3. Kopplungskonstante $a^H = 1,7 \text{ G}$ muß dann einem der Protonen an C_2 zugeordnet werden.

F 2) Darstellung des p-(α -tert.-Butyl- β -methyl-vinyl)-phenols 76

Um die Kopplungskonstanten von 1,7 G einem der Protonen an C_2 zuzuordnen, wurde das Vinylphenol 76 analog zur Darstellung von 72 nur unter Verwendung der Äthyl-Grignardverbindung hergestellt.



Bei Eliminierung sollte das stabilere Z-Isomere 76 entstehen. Aufgrund der NMR-Signale der Methylgruppe und des Protons an C_2 in 76 kann die Z-Konfiguration für 76 bestätigt werden.

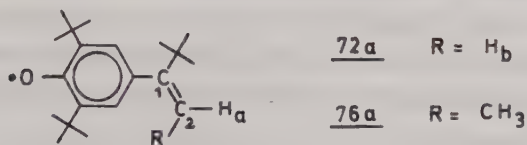
Ist das Proton H_b durch die Methylgruppe substituiert, dann steht die Methylgruppe wegen der starken Verdrillung um die C_p-C_1 -Bindung über dem aromatischen Ringsystem. Wegen der magnetischen Anisotropie des Ringsystems resultiert dann eine Hochfeldverschiebung der Methylprotonenresonanz und aus dem gleichen Grunde für das vom Ringsystem abgewandte Proton H_a eine Tieffeldverschiebung. Für die Methylgruppe anstelle des Protons H_a werden die entgegengesetzten Verschiebungen erwartet. Im NMR-Spektrum von 76 findet man eine Verschiebung des Methylsignals (1,27 ppm) nach hohem Feld (normal für $C=C-CH_3$: 1,5 - 2,0 ppm) und das Proton H_a (5,5 ppm) ist gegenüber den Vinylprotonen in 72 (4,67 bzw. 5,05 ppm) nach tiefem Feld verschoben. Daraus folgt, daß in 76 die Methylgruppe an der Stelle des Protons H_b steht.

F 3) Diskussion der ESR-Daten der Vinylphenoxyle 72a und 76a

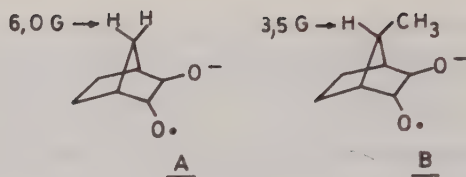
Das Phenoxyl 76a kann durch Oxidation von 76 mit PbO_2 in Cyclopentan erzeugt werden. Das ESR-Spektrum besteht aus einem 1 : 2 : 1 -Triplet mit der Kopplungskonstante 1,7 G, die Komponenten des Triplets sind nicht weiter aufgespalten.

Der g-Faktor von 2,0047 bestätigt die Phenoxylstruktur des Radikals 76a^{15c)}. Die Kopplungskonstante von 1,7 G für zwei Protonen wird aufgrund der gleichen Argumente wie beim Phenoxyl 72a den meta-Protonen in 76a zugeordnet.

Von den geminalen Vinylprotonen in 72a führt nur eines zu einer Aufspaltung ($a_{C_2}^H = 1,7 \text{ G}$).



Die Kopplungskonstante des 2. Protons kann in der Linienbreite von 0,8 G verborgen sein. Wird für 72a ein Verdrillungswinkel von ca. 60° um C_p-C₁ angenommen (Fall b, s. Einleitung), dann kann die Kopplungskonstante $a_{C_2}^H = 1,7 \text{ G}$ in Analogie zu 1 dem Proton H_b zugeordnet werden. Eine experimentelle Bestätigung dieser Zuordnung durch Ersatz des Protons H_b durch die Methylgruppe in 76a war nicht möglich, da das ESR-Spektrum von 76a keine Quartettaufspaltung durch die Methylprotonen in der Größenordnung von 1,7 G aufweist, wie sie aufgrund der endlichen π -Spindichte an C₂ bei einem Verdrillungswinkel von 60° zu erwarten ist, falls die eingeführte Methylgruppe die Verdrillung nicht verändert. Bei einem Verdrillungswinkel von 90° (Fall a, s. Einleitung) sind die Kopplungskonstanten an C₂ in 72a und 76a allein durch Homohyperkonjugation bestimmt. Die Kopplungskonstante von 1,7 G für ein Proton an C₂ in 72a muß dann in Analogie zum verdrillten Allylradikal 8 dem Proton H_a zugeordnet werden. Aufgrund dieser Zuordnung sollte man auch nach Ersatz des Protons H_b durch die CH₃-Gruppe im Spektrum von 76a eine Aufspaltung von 1,7 G für das Proton H_a finden. Voraussetzung ist allerdings, daß die Einführung der Methylgruppe keinen Einfluß auf die Kopplungskonstante von H_a hat. Für Protonenkopplungskonstanten, die durch Homohyperkonjugation bestimmt sind, ist aber ein erheblicher Einfluß bekannt, wie am Beispiel der Semidione A und B^{91, 15d)} demonstriert.



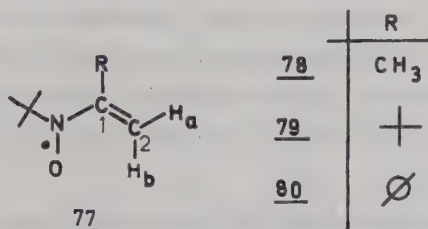
Durch die Einführung der Methylgruppe in 76a kann die Kopplungskonstante H_a so klein geworden sein, daß sie von der Linienbreite verdeckt ist. Eine eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten an C_2 kann also nur getroffen werden, wenn an C_2 spezifisch deuteriert wird, denn D hat keinen Einfluß auf Verdrillung und Homohyperkonjugation.

Weitere Vinylphenoxyle wurden nicht untersucht, da wegen der großen Linienbreite nur große Kopplungskonstanten zu Aufspaltungen führen. (Siehe S.106)

G) Homohyperkonjugation in verdrehten Vinyl-tert.-butyl-nitroxiden

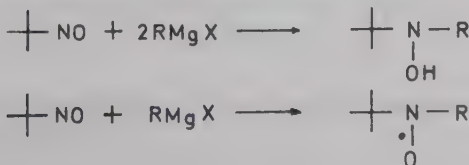
Um im verdrehten Allylradikal 8 ((tert.-butyl)₂ $\dot{C}$ -C(R)=CH₂, R=CH₃) die H-Kopplungskonstanten an C₃ experimentell eindeutig zuzuordnen, war versucht worden, auch deuteriert leicht herstellbare Vinylbromide (Br-C(R)=CH₂, R = tert.-Butyl, Phenyl) über die entsprechenden Vinylolithiumverbindungen mit Di-tert.-butyl-ke-ton und Oxalylchlorid zu den Oxalsäurediestern 26, 30, den Ausgangssubstanzen für die Allylradikale, umzusetzen (s. Kap. 5.3.1.). Da diese Reaktion erfolglos war, sollte versucht werden, die Vinylbromide mit dem sterisch weniger gehinderten Nitroso-tert.-butan umzusetzen.

Das ebene, unsubstituierte Vinylalkylnitroxid ist unbekannt, da infolge der großen π -Spindichte am C₂-Atom der Vinylgruppe (abgeschätzt auf $\rho_{C_2} \approx 0,37$ ⁹²⁾) stets rasch Folgereaktionen eintreten ⁹³⁾. Aufgrund des Restes R in den Vinyl-nitroxiden 77 wird aber eine Verdrehung um die N-C₁-Bindung erwartet und damit eine geringe Spindichte an C₂. Die verdrehten Vinylnitroxide 77 sollten also relativ stabil sein.

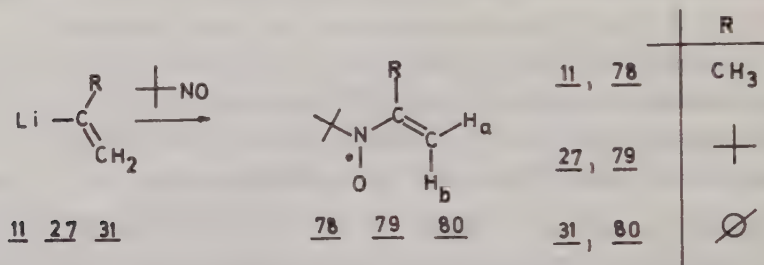


G 1) Darstellung der verdrehten Nitroxide

Bei der Darstellung von Nitroxiden in einer Grignard-Reaktion aus Halogenid und Nitroso- bzw. Nitroverbindung ist das Molverhältnis der Reaktanten entscheidend für das Reaktionsprodukt ⁹⁴⁾.



Zur Darstellung der Vinylnitroxide 78-80 wurden die Lithiumvinylverbindungen (s. Kap. 1) im Molverhältnis 2 : 1 zum Nitroso-tert-butan eingesetzt. Die ESR-Spektren wurden aufgenommen, nachdem die berechnete Menge Nitroso-tert-butan mit der Lithiumvinylverbindung umgesetzt und 15 min nachgerührt worden war.



G 2) ESR-Spektren der Vinylnitroxide 78-80

Die ESR-Spektren (Abb. 26-28) zeigen eine große Triplettaufspaltung (1 : 1 : 1) für den Stickstoff. Die Komponenten der Triplets sind weiter in ein Dublett (1 : 1) aufgespalten. Diese Kopplungskonstanten müssen einem Proton an C₂ zugeordnet werden. In der Tabelle 14 sind die Kopplungskonstanten der Nitroxide 78-80 zusammengestellt, die den Spektren entnommen und mit denen sie simuliert werden können.

Tabelle 14: Kopplungskonstanten [G] der Nitroxide 78-80

	R	a ^N	a ^H	g
$\begin{matrix} \text{R} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \cdot \\ \\ \text{N} \end{matrix} = \text{C} \begin{matrix} \text{H}_a \\ \\ \text{H}_b \end{matrix}$	<u>78</u> CH ₃	14,4	2,6	2,0062
	<u>79</u> +	12,5	2,1	2,0060
	<u>80</u> ∅	13,8	3,9	2,0063

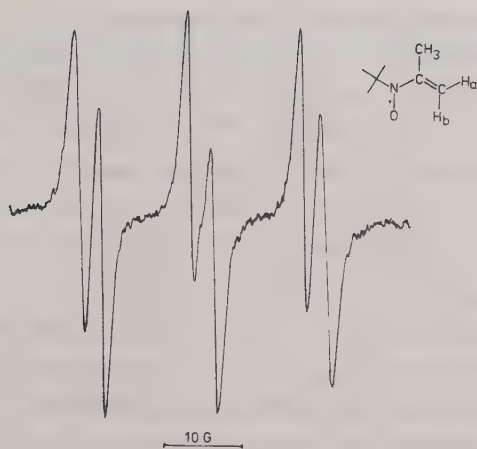


Abb. 27: ESR-Spektrum des α -Methyl-vinyl-tert.-butyl-nitroxids 78, in Äther bei 25°

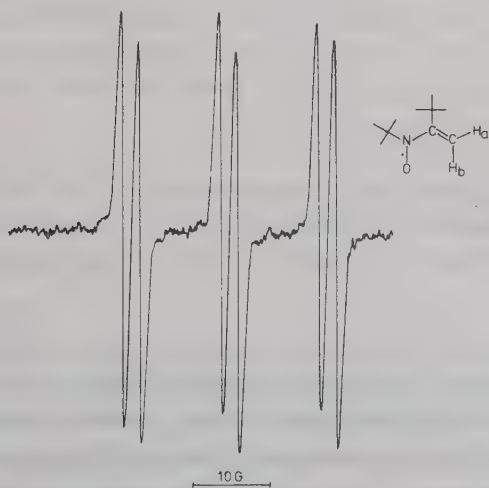


Abb. 28: ESR-Spektrum des α -tert.-Butyl-vinyl-tert.-butyl-nitroxids 79, in Äther bei 25°

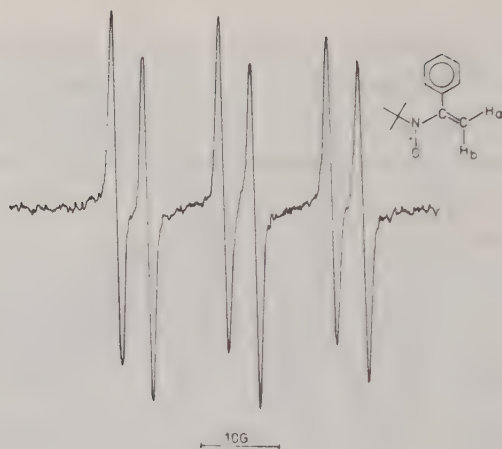
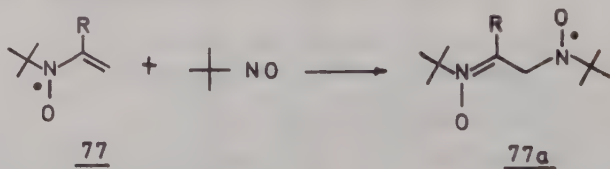


Abb. 29: ESR-Spektrum des α -Phenyl-vinyl-tert.-butyl-nitroxids 80, in Äther bei 25°.

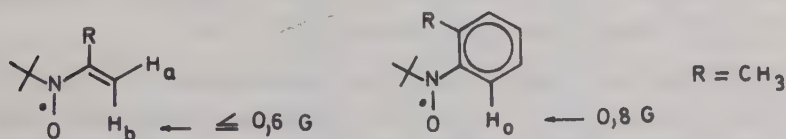
Die gefundenen g-Faktoren bestätigen die Nitroxidstruktur der Radikale ^{15b)}. Die Beiträge der Kopplungskonstanten schließen als vermessene Radikalspezies das Reaktionsprodukt 77a von 77 mit überschüssigem Nitroso-tert.-butan aus, weil erstens für 77a als Dialkylnitroxid eine N-Kopplungskonstante von ca. 15 G ^{96a)} zu erwarten ist und zweitens 77a zwei β -Protonen enthält, deren Kopplungskonstante ca. 10 G betragen sollte ⁹⁷⁾.



Von den Protonen an C₂ in 78-80 führt nur eines zu der Aufspaltung von 2,1-3,9 G. Die Kopplung des 2. Protons ist nicht aufgelöst, sie kann aufgrund der Linienbreite von 1 G auf ca. 0,6 G geschätzt werden. Dieser große Unterschied in den H-Kopplungskonstanten an C₂ zeigt, daß die Nitroxide 78-80 stark um die N-C₁-Bindung verdreht sind.

Für eine starke Verdrillung sprechen auch die N-Kopplungskonstanten der Radikale, die mit 12,5-14 G deutlich über den N-Kopplungskonstanten der ebenen β , β -disubstituierten Vinylalkylnitroxide (10-11 G⁹²⁾) und zwischen denen der Arylalkylnitroxide (11-13 G^{96b)}) und Dialkylnitroxide (ca. 15 G) liegen. Ein ähnlicher Anstieg der N-Kopplungskonstante infolge von Verdrillung^{98,99)} ist z.B. für das o-Tolyl-tert.-butyl-nitroxid (14 G¹⁰⁰⁾) gegenüber dem Phenyl-tert.-butyl-nitroxid (12,4 G¹⁰¹⁾ oder 13 G¹⁰²⁾) beschrieben.

Wenn eine Verdrillung um 90° angenommen wird (Fall a, s. Einleitung), kann die Zuordnung der großen Kopplungskonstanten und der nicht aufgelösten Kopplung des 2. Protons an C₂ zu den Protonen H_a oder H_b analog zur Zuordnung der Kopplungskonstanten der geminalen Vinylprotonen im verdrillten Allylradikal 8 getroffen werden. In den ortho-substituierten Aryl-tert.-butyl-nitroxiden, in denen aufgrund der Verdrillung um die N-C₁-Bindung das ortho'-Proton eine zu H_b geometrisch äquivalente Position einnimmt, beträgt die H-Kopplungskonstante dieser ortho'-Protonen 0,6 - 0,8 G^{43,103)}.



Die kleine, nicht aufgelöste H-Kopplungskonstante (abgeschätzt auf $\approx 0,6$ G) wird demnach dem Proton H_b in den Vinylnitroxiden 78-80 zugeordnet und die großen H-Kopplungskonstanten von 2,6 - 3,9 G müssen dann dem Proton H_a zugeordnet werden.

Die H-Kopplungskonstanten an C₂ können ganz analog zu den Kopplungskonstanten der Protonen an C₂ im verdrillten Allylradikal 8 durch π - σ -Delokalisierung erklärt werden. Einer Verdrillung um 90° in den Vinylnitroxiden widerspricht allerdings die N-Kopplungskonstante, die kleiner ist als in den Dialkylnitroxiden und so anzeigt, daß π -Spindichte an C₂ vorhanden ist. Daraus folgt, daß die Vinylnitroxide 78-80 Beispiele für den Fall b (s. Einleitung) sind.

Ihre H-Kopplungskonstanten an C_2 müssen dann umgekehrt zugeordnet werden wie oben: die große Kopplungskonstante dem Proton H_b . Durch Addition der Anteile von Spinpolarisation und Homohyperkonjugation an $a_{C_2,a}^H$ wird diese Kopplung so klein, daß sie bei einer Linienbreite von ca. 1 G nicht mehr aufgelöst ist.

Eine endgültige Klärung der Zuordnung kann auch hier nur durch die beabsichtigte Deuterierung an C_2 in den Vinylnitroxiden gebracht werden.

G 3) Folgeradikal von 79

Die Nitroxide 78-80 wurden durch Reaktion von Nitroso-tert.-butan mit den entsprechenden Vinylolithiumverbindungen hergestellt. Nach der Aufarbeitung (analog zu den Grignard-Reaktionen) konnte in keinem Reaktionsprodukt, auch nicht nach Oxidation mit PbO_2 , das Vinylnitroxid wieder nachgewiesen werden. In dem Reaktionsprodukt von Nitroso-tert.-butan mit 27 wurde eine neue paramagnetische Substanz 81 gefunden, deren ESR-Spektrum die Abb.30 zeigt.

Das ESR-Spektrum von 81 läßt sich mit den Kopplungskonstanten $a^N = 15,5 \text{ G}$, $a^H = 18,9 \text{ G (1 H)}$ und $a^H = 1,67 \text{ G (1 H)}$ simulieren (Abb.30 unten). Der g-Faktor, der mit 2,0058 in dem für Nitroxide typischen Bereich von 2,0057-2,0062 liegt, und die N-Kopplungskonstante, die charakteristisch für Dialkylnitroxide ist, machen für das Folgeradikal 81 eine Dialkylnitroxidstruktur wahrscheinlich. Die Strukturaufklärung ist noch nicht abgeschlossen.

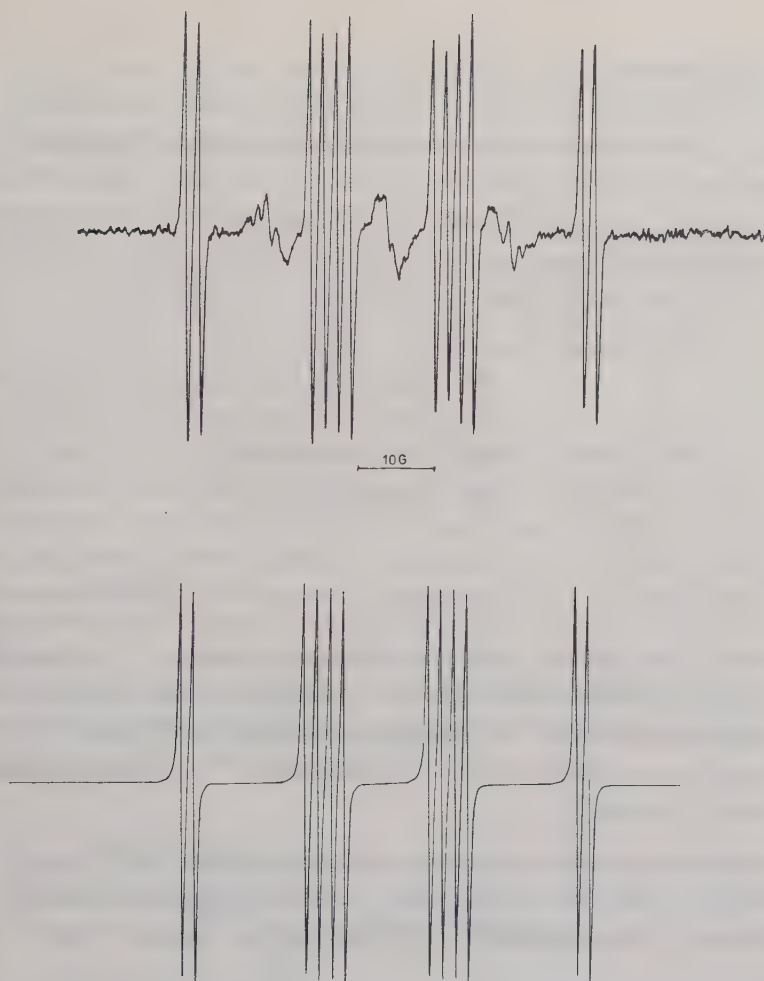
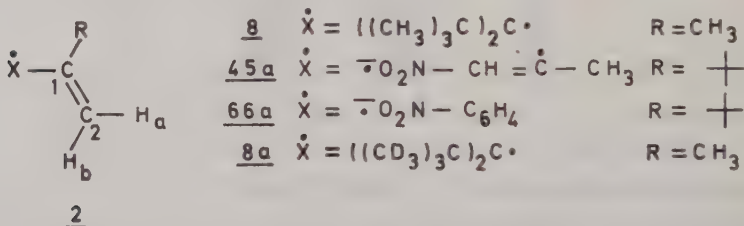


Abb.30: (oben) ESR-Spektrum eines Folgeradikals 81 von 79,
in Benzol bei 25°;
(unten) Simulation (Linienbreite: 0,35 G).

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung einer Reihe verdrehter π -Radikale des Typs 2 (Allylradikale, AR von Nitroverbindungen, Phenoxye, Nitroxide) beschrieben. Das stark von 1 abweichende Verhältnis der ESR-Kopplungskonstanten der geminalen Vinylprotonen H_a und H_b wird durch Homohyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen gedeutet.



Durch Einbau geminaler tert.-Butylgruppen konnten erstmals bei Raumtemperatur stabile, um 90° verdrehte Allylradikale dargestellt werden (s.u.). Mit dem Allylradikal 8 wurde der Prototyp eines um 90° verdrehten π -Radikals mit geminalen Vinylprotonen dargestellt. Die H-Kopplungskonstanten, deren Verhältnis 3,4 beträgt, beruhen allein auf der π - σ -Delokalisierung Homohyperkonjugation (Fall a, s. Einleitung).

Zur Zuordnung der Kopplungskonstanten der Vinylprotonen zu den Protonen H_a und H_b wurde eine Reihe weiterer um 90° verdrehter Allylradikale hergestellt, in denen H_a durch Alkylgruppen und H_b durch Deuterium substituiert sind.

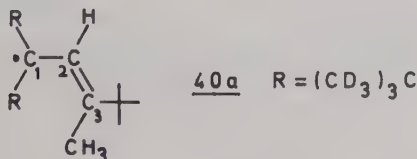
Als ein weiteres Beispiel für ein stark verdrehtes π -Radikal des Typs 2 (ca. 60° ; Fall b, s. Einleitung) konnte das Anionradikal (AR) des Nitrodiens 45 über das entsprechende Butadien hergestellt werden. Im AR 45a hat Spinpolarisation wegen der verringerten Verdrehung neben Homohyperkonjugation Anteil an den H-Kopplungskonstanten der geminalen Vinylprotonen. Die kleinere Kopplung wird daher dem äußeren Proton H_a zugeordnet, für das teilweise Kompensation der Anteile durch Spinpolarisation und Homohyperkonjugation zu erwarten ist.

Zum AR 45a konnte das Phenylloge 66a aus dem p-Nitro- α -tert.-butyl-styrol dargestellt werden. Auch im AR 66a wurden für die geminalen Vinylprotonen unterschiedliche H-Kopplungskonstanten gefunden, die durch Homohyperkonjugation gedeutet werden.

Ebenso wurde für die geminalen Vinylprotonen in p-Vinylphenoxylen und Vinyl-tert.-butyl-nitroxiden gezeigt, daß Homohyperkonjugation Anteil an den H-Kopplungskonstanten hat. Die Vinyl-tert.-butyl-nitroxide sind aufgrund ihrer Verdrillung bei Raumtemperatur stabil, sie wurden dargestellt durch Reaktion von Vinyl-lithiumverbindungen mit Nitroso-tert.-butan.

Die dargestellten um 90° verdrillten Allylradikale sind so stabil, daß ihre ^{13}C -Satellitenspektren bei Raumtemperatur aufgenommen werden konnten. Mit dem Allylradikal 8a wurde ein Prototyp für C-C-Hyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen dargestellt und ESR-spektroskopisch untersucht. Aus den ^{13}C -Kopplungskonstanten konnte die Verdrillung in den Allylradikalen zu $\varphi = 90^\circ$ bestimmt werden.

Für C-H-Hyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen konnte als Modellsubstanz das bei Raumtemperatur stabile Allylradikal 40a dargestellt und außer dem H-Spektrum konnten seine ^{13}C -Satellitenspektren aufgenommen werden.



Für die Kopplungskonstanten $a_{\text{C}_2}^{\text{H}}$ und $a_{\text{C}_3}^{\text{C}}$, die beide auf Hyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen beruhen, wurden Kopplungskonstanten gefunden, die erheblich kleiner sind als aufgrund der bisherigen Ergebnisse für C-H- und C-C-Hyperkonjugation (s. z.B. 8a) zu erwarten war. Zur Deutung wird eine bisher nicht beschriebene Streckung der Bindung $\text{C}_1\text{-C}_2$ angenommen.

Beim Darstellungsversuch eines ebenen Nitrodiens wurde das 1-Nitro-2-tert.-butyl-propenal 57 erhalten und zum AR reduziert. Ebenso konnte sein Acetal zum AR 62a reduziert werden, dessen N-Kopplungskonstante für ein AR eines β, β -disubstituierten 1-Nitroalkens ungewöhnlich klein ist.

Die H-Kopplungskonstanten der geminalen Vinylprotonen in den AR 45a und 66a zeigen eine ungewöhnliche und verschiedene Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, für die bisher keine Deutung gefunden wurde.

I) Experimenteller Teil

=====

I 1) Vorbemerkung

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien, bestimmt.

Die Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereiches Chemie, Marburg, durchgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

NMR: Varian A-60, T-60, XL-100

IR: Beckman IR-8, IR-33; Perkin-Elmer 157, 457

MS: Atlas CH-4

ESR: Varian E 9

Die Simulation der ESR-Spektren wurde mit dem Spectro-System 100 der Firma Varian durchgeführt.

g-Faktoren wurden im Doppelhohlraumresonator relativ zu Perylen bestimmt.

1 2) Ausgangsverbindungen

Alle Ausgangsverbindungen wurden nach den zitierten Vorschriften dargestellt. Zur Übersicht werden sie hier in der Reihenfolge ihrer Formelnummer nochmals aufgeführt, wobei Vorstufen als Literaturzitat mit aufgenommen sind.

Nr.	Name	Lit.
<u>10</u>	Di-tert.-butyl-keton	12
<u>10a</u>	Di- $\left[d_9 \right]$ -tert.-butyl-keton	17
<u>11</u>	2-Lithiumpropen	13
<u>16a</u>	1-Lithiumcyclohexen	20
<u>16b</u>	$\left[2, 6, 6-d_3 \right]$ -1-Lithiumcyclohexen	20, 22
<u>24, 25</u>	cis- und trans 2-Lithiumbuten-2	23-27
<u>29</u>	1-tert.-Butyl-1, 2-dibromäthan	30
<u>31</u>	1-Lithium-1-phenyl-äthen	31, 105
<u>38</u>	1-Brom-2-methyl-propen-1	106, 107
	2-tert.-Butyl-propen	58
<u>48</u>	1-Brom-2-tert.-butyl-propen-1	59
<u>51</u>	2-tert.-Butyl-butadien-1, 3	68
<u>54</u>	1-Nitro-2-tert.-butyl-propen-1	3
<u>55</u>	1-Brom-2-tert.-butyl-propen-2	108
<u>67</u>	tert.-Butyl-phenyl-methyl-carbinol	111
<u>69</u>	1-tert.-Butyl-1-phenyl-1, 2-dibrom-äthan	110
	4-Hydroxy-3, 5-di-tert.-butyl-acetophenon	89
<u>74</u>	4-Hydroxy-3, 5-di-tert.-butyl-trimethylacetophenon	90

I 3) Darstellung der Radikallösungen

a) Darstellung der Allylradikale

Der eine Schenkel eines ESR-Doppelrohrs wird mit einer etwa 10^{-3} M Lösung des Oxalsäurediesters in Benzol beschickt, der andere, zu einer Kugel ausgeblasene, mit der K/Na-Legierung. Durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren (ca. 1 Torr) und Auftauen unter Vakuum wird die Probe entgast. Die so vom Luftsauerstoff befreiten Lösungen werden unter Vakuum abgeschmolzen und danach durch kurzes Schütteln des ESR-Rohrs mit der Legierung zur Reaktion gebracht und vermessen.

b) Darstellung der Anionradikale

Eine 10^{-3} M Lösung der Nitroverbindungen in ACN mit 10^{-1} Mol/l Tetra-(n-propyl)-ammonium-perchlorat als Leitsalz wird direkt in der ESR-Zelle an einer Pt-Netzelektrode bei einer äußeren Spannung von 6 V kathodisch reduziert, nachdem die Lösung 30 min mit eingeleitetem Stickstoff vom Luftsauerstoff befreit wurde.

c) Darstellung der Phenoxyle

Die Schenkel eines ESR-Doppelrohrs werden mit einer 10^{-3} M Lösung der Vinylphenole in Benzol oder Cyclopentan und PbO_2 beschickt. Nach dem unter a) beschriebenen Verfahren wurde entgast, abgeschmolzen, geschüttelt und anschließend vermessen.

d) Darstellung der Nitroxide

Nach Reaktionsende (s. I 22) wurde eine Probe entnommen, mit Äther auf ca. 10^{-3} M verdünnt, wie unter a) beschrieben entgast, abgeschmolzen und dann vermessen.

e) Lösungsmittel

Als Lösungsmittel (ACN, Benzol und Cyclopentan) wurden Merck Uvasole verwendet, der Äther wurde über LiAlH_4 getrocknet.

I 4) Darstellung der Oxalsäurediester

Allgemeine Arbeitsvorschrift am Beispiel 9.

Reaktionsgefäß: 100 ml Dreihalskolben mit angeschmolzenem Abfluß mit
Hahn und Schliff.

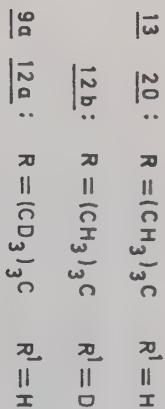
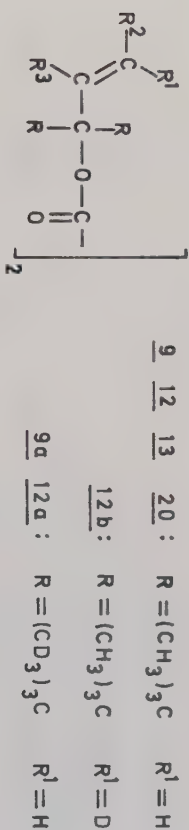
Dieser Kolben wird mit Intensivkühler, Tropftrichter und Rührfisch auf einen zweiten 100 ml-Dreihalskolben mit Rührfisch aufgesetzt und im Ölvakuum ausgeheizt. Im oberen Kolben werden 1,4 g (0,2 Mol) geschnitztes Lithium in 70 ml abs. Äther vorgelegt. Unter Rühren werden 12,1 g (0,1 Mol) 2-Brompropen 11 (frisch destilliert) in Portionen zugegeben. 15 min wird nachgerührt und unter leichtem Rückfluß gehalten. Bei Raumtemperatur werden 11,4 g (0,08 Mol) Di-tert.-butyl-keton 10 in 15 ml abs. Äther unter Rühren zugetropft und 1 h unter Rückfluß gehalten.

Die Alkoholatlösung läßt man so durch den Abfluß in den unteren Kolben fließen, daß möglichst kein unumgesetztes Lithium mitfließt. Es wird auf ca. -20° abgekühlt und bei dieser Temperatur 10 g (0,08 Mol) Oxalylchlorid in 10 ml Äther zugetropft. Nach mindestens 1 h Nachrühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen.

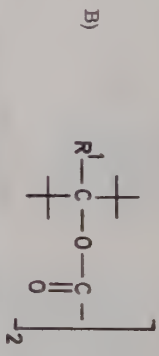
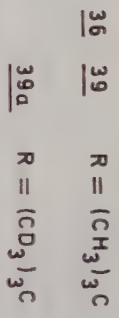
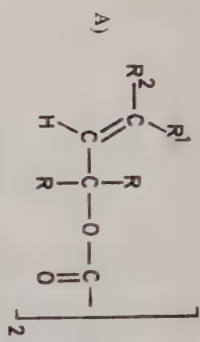
Zur Aufarbeitung kann vom Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden oder gleich das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die org. Phase mit H_2O gewaschen werden. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel in der Kälte abgezogen. Der feste Rückstand wird aus Äthanol/Cyclohexan umkristallisiert. Ist das Reaktionsprodukt nicht fest, so kann man es durch Zugabe von Äthanol und Abkühlen zum Kristallisieren bringen.

Nach dieser Vorschrift sind die in Tabelle 15 aufgeführten Oxalsäurediester dargestellt. Die verwendeten Vinylolithiumverbindungen sind nach Literaturangaben aus Vinylhalogenverbindungen (s. unter I 2) oder analog zu 11 dargestellt.

Tabelle 15: Spektrale und analytische Daten der dargestellten Oxalester.



Nr.	R ²	R ³	Fp	IR (KBr, cm ⁻¹)		NMR (CCl ₄ , ppm)		Formel			Analyse	
				C=O	C=C	tert.- butyl	R ¹	R ²	R ³		ber.	gef.
9	H	CH ₃	122	1735	1625	1,26	4,84 s ⁺	5,30 s ⁺	1,92 s ⁺	C ₂₆ H ₄₆ O ₄	C: 73,89 H: 10,97	73,90 11,1
9a	H	CH ₃	122	1738	1630	-	4,85 s ⁺	5,3 s ⁺	1,9 s ⁺	C ₂₆ H ₁₀ D ₃₆ O ₄		
20	CH ₃	CH ₃	96	1740		1,2	5,2 m	1,63 s ⁺	1,76 s ⁺	C ₂₈ H ₅₀ O ₄	C: 74,62 H: 11,18	74,37 11,44
12	-(CH ₂) ₄ -		104	1740	3060	1,23	5,45 m	2,13 m	1,53 m	C ₃₂ H ₅₄ O ₄	C: 76,45 H: 10,83	76,11 10,99
12b	-(CH ₂) ₃ -	-CD ₂ -	87	1740		1,23		2,2 m	1,57 m	C ₃₂ H ₄₈ D ₆ O ₄		
12a	-(CH ₂) ₄ -		102			-	5,45 m	2,24 m	1,57 m	C ₃₂ H ₁₈ D ₃₆ O ₄	C: 75,90 H: 10,62	75,18 10,80
13	-(CH ₂) ₃ -		85	1730	1620	1,23	5,4 m	1,76 t: 7 Hz	2,4 m	C ₃₀ H ₅₀ O ₄		



Nr.	R ¹	R ²	Fp	IR (KBr, cm ⁻¹)	C=O	C=C	=C-H	NMR (CCl ₄ , ppm)	H	R ¹	R ²	tert., - butyl	Formel	Analyse ber. gef.
-----	----------------	----------------	----	-----------------------------	-----	-----	------	------------------------------	---	----------------	----------------	-------------------	--------	-------------------------

A)

<u>36</u>	CH ₃	CH ₃	100	1735	1670			5,16 (1,61 1,87)	s ⁺	s ⁺	s ⁺	1,17	C ₂₈ H ₅₀ O ₄	C: 74,62 73,98 H: 11,18 11,43
<u>39</u>	CH ₃	+	104	1750	1655			5,33	s ⁺	1,63	1,13	1,2	C ₃₄ H ₆₂ O ₄	C: 76,35 H: 11,68
<u>39a</u>	CH ₃	+	100	1745	1655			5,23	s ⁺	1,61	1,1	-	C ₃₄ H ₂₆ D ₃₆ O ₄	

B)

<u>32</u>	H		122	1770				4,65	s			1,12	C ₂₀ H ₃₈ O ₄	C: 70,13 70,16 H: 11,18 11,17
	Δ		90	1740				0,3-1				1,26	C ₂₆ H ₄₆ O ₄	C: 73,89 73,76 H: 10,97 10,97

+) Signal verbreitert

I 5) Darstellung von 1-Brom-1-tert.-butyl-äthylen 28

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Rührfisch, werden 14 g (0,24 Mol) KOH in 200 ml Äthanol vorgelegt. Unter Rühren werden 61 g (0,24 Mol) 1,2-Di-Brom-1-tert.-butyl-äthan 29 zugetropft und 2 h unter Rückfluß erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser verdünnt. Man extrahiert mit Pentan, wäscht mit Wasser die Pentanphase neutral, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel ab. Die fraktionierte Destillation an der Drehbandkolonne ergibt 5 Fraktionen mit K_p : 1) $110-113^\circ$, 2) $113-117^\circ$, 3) $117-119^\circ$, 4) $120-125^\circ$, 5) 125° . Die Fraktionen 2,3,4 sind Mischfraktionen. Fraktion 1 ist reines 28. Fraktion 5 ist reines 2-Brom-1-tert.-butyl-äthylen 28a (92b).

NMR: (in CCl_4 , δ gegen TMS)

28: 1,18 (s, 9 H), 5,35 (d, 1 H, $J = 2 \text{ Hz}$), 5,55 (d, 1 H, $J = 2 \text{ Hz}$)

28a: 1,13 (s, 9 H), 5,9 (AB, 1 H, $J = 13 \text{ Hz}$), 6,1 (AB, 1 H, $J = 13 \text{ Hz}$).

I 6) 2-tert.-Butyl-3-methyl-buten-3-ol-2 49

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler, wird unter N_2 in 300 ml abs. Äther aus 2,4 g (0,36 Mol) Lithium und 22 g (0,18 Mol) 2-Brompropen die Vinyl lithiumverbindung 11 dargestellt. Zu dieser Lösung werden 18 g (0,18 Mol) Pinacolon in 20 ml Äther (abs.) zugetropft und 2 h unter Rückfluß erwärmt. Mit Et_3SiH wird hydrolysiert. Die org. Phase wird abgetrennt, mit NaHSO_3 , NaHCO_3 , H_2O gewaschen. Der Äther wird abdestilliert und der Rest fraktioniert. 49 geht als farblose Flüssigkeit bei $K_{p_{14}}: 55-57^\circ$, $K_p: 164^\circ$ über, Ausbeute: 6,7 g, 26%.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (MG: 142,24) ber. C: 76,00 H: 12,76

MS: 142 gef. C: 76,15 H: 12,63

NMR: (CCl_4 , δ gegen TMS) : 0,95 (s, 9 H), 1,12 (s, 1 H, läßt sich mit D_2O austauschen), 1,30 (s, 3 H), 1,83 (s, 3 H), 4,93 (s, 2 H).

IR (Film, cm^{-1}) OH = 3500, $\text{C}=\text{CH}_2$: 3085, $\text{C}=\text{C}$: 1630.

I 7) 2-tert.-Butyl-3-methyl-butadien-1,3 47

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 100 ml PCl_3 unter N_2 vorgelegt und mit 20,2 g (0,14 Mol) 49 in 100 ml CHCl_3 umgesetzt. 4 h wird erwärmt, dann auf Eis gegossen, die wäßrige Phase mit CHCl_3 extrahiert. Die org. Phase wird in eine Na_2CO_3 -Lösung gegossen, mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rest an einer Drehbandkolonne fraktioniert. 47 ist eine farblose Flüssigkeit von Kp: 114° , Ausbeute: 10,5 g, 60%. Bei der Eliminierung mit HMPT beträgt die Ausbeute 50%.

C_9H_{16} (MG: 124,23) ber.: C: 87,02 H: 12,98

MS: 124 gef.: C: 87,16 H: 13,02

NMR (CCl_4 , $\int$ gegen TMS): 1,88 (d, 3 H, J = 1 Hz), 4,52 (m, 2 H),
4,84 (m, 2 H)

IR (Film, cm^{-1}): $=\text{CH}_2$: 3085, 900, C=C: 1625, 1595

UV (nm): 189, 193, 196.

I 8) 1-Nitro-3-tert.-butyl-2-methyl-butadien-1,3 45

In einem 100 ml-Dreihalskolben werden 15 g (0,15 Mol) N_2O_4 in 60 ml abs. Äther auf -15° abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 6,2 g (0,05 Mol) 47 zutropft. 1 h wird nachgerührt, dann das Kältebad entfernt, überschüssiges N_2O_4 und LM abgesaugt, mit Benzol aufgenommen und mit 50 ml H_2O 30 min gerührt. Die organische Phase wird mit H_2O neutral gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen, wobei 9 g einer gelben viskosen Flüssigkeit zurückbleiben. Dieses Gemisch wird über eine präparative DC aufgetrennt. Bei der Destillation der Fraktion mit dem R_F -Wert 0,5 (in Benzol/Petroläther 3 : 1) geht 45 bei Kp₁₄: 96° , Kp_{0,4}: 45° über.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (MG: 169,23, MS: 169)

NMR (CCl_4 , $\int$ gegen TMS): 1,15 (s, 9 H), 2,37 (d, 3 H, J = 2 Hz),

4,88 (s, 1 H), 5,1 (s, 1 H), 6,75 (g, 1 H, J = 2 Hz)

IR (Film, cm^{-1}): $=\text{CH}_2$: 3100, 900, NO_2 : 1510, 1330, C=C: 1615, $=\text{CRH}$: 825

UV (nm): 244.

I 9) 2-tert.-Butyl-butadien-1,3 51

In einem 250 ml-Dreihalskolben werden 6,4 g (0,05 Mol) 2-tert.-Butyl-buten-3-ol-2 53 in 100 ml HMPT 30 min auf 220 bis 230° erhitzt, dann wird bei dieser Temperatur abdestilliert. Das Destillat wird mit Pentan verdünnt und solange mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, bis kein Amingeruch mehr feststellbar ist. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rest fraktioniert. Kp: 99-101°; (Lit. ⁶⁸⁾: 103-105°); Ausbeute: 3 g, 55%.

Die Dehydratisierung von 53 mit H₃PO₄ in Benzol und mit N,N-Dimethylcarbonylchlorid ¹¹⁴⁾ verlief erfolglos. Bei der Reaktion mit SOCl₂ ¹¹⁵⁾ erhält man als Hauptprodukt das Chlorallen H₃C-C(C(CH₃)₃)=C=CHCl und als Nebenprodukt das Enin H₂C=C(C(CH₃)₃)-C≡CH ⁵⁷⁾, das am Lindlar-Katalysator nicht zu 51 hydriert werden konnte. Mit Jod als Katalysator der Dehydratisierung war die Ausbeute an 51 minimal. Die Umsetzung von 53 mit PCl₃ ²⁾ liefert in 55% Ausbeute das Produkt einer Allylsubstitution:

H₃C-C(C(CH₃)₃)=CH-CH₂Cl. Kp₉₀: 103-105°, MG: 146,3, MS: 146

NMR (CCl₄, ∫ gegen TMS): 1,07 (s, 9 H), 1,50 (s, 3 H), 4,00 (d, 2 H, J = 8 Hz), 5,45 (t, 1 H, J = 8 Hz).

I 10) 2-tert.-Butyl-propenal 58

a) In einem 2 l-Kolben wird eine Lösung von 71 g (0,4 Mol) 1-Brom-2-tert.-butyl-propen-2 55 in 1 l DMSO (über Ca H₂ dest.) 4 h auf ca. 90° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird auf 800 ml Eiswasser gegossen, mit Petroläther (40-60) extrahiert, die org.Phase mit wenig Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck abdestilliert, der Rest fraktioniert. 58 ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Kp₅₀: 47° (Lit.: Kp: 125-126°), Ausbeute: 50 g, 56%.

NMR: ∫ (ppm) gegen TMS:

CCl₄: 1,17 (s, 9 H), 5,8 (s, 1 H), 6,2 (s, 1 H), 9,46 (s, 1 H),

C₆D₆: 1,10 (s, 9 H), 5,3 (s, 1 H), 5,77 (s, 1 H), 9,65 (s, 1 H).

Bei einem Versuch, den Aldehyd aus dem Reaktionsgemisch abzudestillieren, reagierte der Kolbeninhalt explosionsartig, nachdem ca. 150 ml abdestilliert waren.

b) Das Allylbromid 55 (10,8 g, 0,06 Mol) wird in Acetonitril (60 ml) gelöst und mit 12,8 g (0,075 Mol) AgNO_3 in 60 ml ACN bei Raumtemperatur versetzt¹¹⁶⁾. Vom AgBr wird abfiltriert, der Nd gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rest in Pentan aufgenommen. Mit Wasser wird gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält den rohen Nitroester. NMR (δ (ppm) gegen TMS, CCl_4): 1,13 (s, 9 H), 4,91 (s, 2 H), 5,12 (s, 2 H). Die Umsetzung des Nitroesters (6 g) in 200 ml DMSO mit $\text{NaOA}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (1 g) in 100 ml DMSO führt bei Raumtemperatur nicht zum Aldehyd 58. Wird auf 90° erhitzt, läßt sich 58 im NMR-Spektrum nachweisen.

I 11) 2-tert.-Butyl-propenal-äthylenacetal 59

56 g (0,5 Mol) Aldehyd 58 in 160 ml Benzol werden mit 72 g (1,2 Mol) Äthylenglykol und 1 g p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider solange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Man schüttelt mit 2 N NaOH, trennt die Phasen, die wäßrige wird mit Benzol extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rest fraktioniert. 59 geht als farblose Flüssigkeit beim Kp_{14} : 65° über. Ausbeute: 52 g, 66%.

NMR (δ (ppm) gegen TMS, CCl_4): 1,13 (s, 9 H), 3,82 (d, 4 H), 5,0 (d, 1 H), 5,25 (s, 2 H).

Acetalisierungsversuche mit Orthoameisensäuretriäthylester und NH_4Cl oder NH_4CO_3 ¹¹⁷⁾ sowie mit Epichlorhydrin¹¹⁸⁾ und SnCl_4 waren erfolglos.

I 12) Umsetzung des Aldehyds 58 mit N_2O_4

Nach der unter I 13) beschriebenen Methode wurde 58 mit N_2O_4 umgesetzt. Das NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes hat mehr Signale im Bereich der tert.-Butyl-protonen. Aldehyd 58 ist noch vorhanden, im Aldehydbereich liegen 4 Signale. Das Reaktionsprodukt wird nicht aufgetrennt, sondern gleich mit NH_3 /Äther bei -15° umgesetzt. Das NMR-Spektrum zeigt, daß 58 vorhanden ist, im Bereich von 6 bis 7 ppm, der typisch ist für olefinische Protonen mit α -ständiger NO_2 -Gruppe, liegt kein Signal. Das Reaktionsprodukt wurde nicht aufgearbeitet.

I 13) Umsetzung des Dioxolans 59 mit N_2O_4

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Blattrührer, Gasein- und ableitungsrohr und Innenthermometer werden 31,2 g (0,2 Mol) Dioxolan 59 in 150 ml abs. Äther auf -40° abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren aus einem Zweihalskolben 20,2 g (0,22 Mol, 13,9 ml, d: 1,45) N_2O_4 im O_2 -Strom eingeblasen. Bei -40° wird 1 h nachgeführt. Aufarbeitung wie unter I 8) beschrieben.

Aus dem grün-gelben Rohprodukt kristallisiert eine weiße Kristallmasse aus, die aus Petroläther (60-70) umkristallisiert werden kann. Die analytische DC und spektralen Daten sprechen dafür, daß das Reaktionsprodukt ein Gemisch aus zwei Komponenten ist.

Die beiden Additionsprodukte 60 und 61 unterscheiden sich kaum in ihrem LM-Verhalten gegen Methanol, Äthanol n-Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, CCl_4 .

13.1) Dinitroverbindung 60

60 kristallisiert aus der Mutterlauge des Additionsproduktes von N_2O_4 an 59 in Form weißer Kristalle vom Fp. 91° (Äthanol / Hexan) aus.

NMR (CCl_4 δ (ppm) gegen TMS): 1,17 (s, 9 H), 3,8-4,25 (m, 4 H), 4,43 (AB, 1 H, J = 14 Hz), 4,79 (AB, 1 H, J = 14 Hz), 5,4 (s, 1 H),

IR (KBr, cm^{-1}); NO_2 : 1550, 1565

$C_9H_{16}N_2O_6$ (MG: 248,24)	ber.: C: 43,45	H: 6,5	N: 11,28
	gef.: C: 43,68	H: 6,42	N: 11,21.

13.2) Nitroalkohol 61

61 kann durch Umkristallisation mit viel Methanol und Abkühlen auf -78° in Form weißer Kristalle vom Fp. 93° erhalten werden. Eine weitere Isolierungsmöglichkeit s. I 14b) .

NMR (CCl_4 δ (ppm) gegen TMS): 1,17 (s, 9 H), 3,8-4,25 (m, 4 H), 4,30 (AB, 1 H, J = 12 Hz), 4,86 (AB, 1 H, J = 12 Hz), 5,07 (s, 1 H)

IR (KBr); OH : 3450 cm^{-1} ,	NO_2 : 1550, 1370 cm^{-1}
$C_9H_{15}NO_5$ (MG: 219,24)	ber.: C: 49,31 H: 7,82 N: 6,39
	gef.: C: 49,47 H: 7,65 N: 6,20.

Bei der Umsetzung von 61 mit HMPT bei 220° entsteht 63.

I 14) 1-Nitro-2-tert.-butyl-propenaläthylenacetal 62.1,2

Zur Eliminierung von HNO_2 aus der Dinitroverbindung 60 wurde das nicht aufgetrennte Additionsprodukt von N_2O_4 an 59 eingesetzt.

a) 4 g (0,1 Mol) NaOH in 200 ml Äthanol gelöst, werden umgesetzt mit 25 g des Gemisches (entspricht 0,1 Mol des 1 : 1 N_2O_4 -Adduktes) in 25 ml Äthanol und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Mit viel H_2O wird verdünnt und mit Pentan extrahiert. Man erhält ein Substanzgemisch aus zwei Komponenten, die durch Destillation getrennt werden (s.u.). 62.1 bleibt als Destillationsrest zurück. Ausbeute: 7,2 g, 72 %.

NMR (CCl_4 δ (ppm) gegen TMS): 1,23 (s, 9 H), 3,85 (m, 4 H), 5,60 (s, 1 H),
6,60 (s, 1 H),

IR (Film, cm^{-1}): C=C-H: 3050; NO_2 : 1535, 1375.

b) 250 ml abs. Äther werden bei 0° mit NH_3 gesättigt (100 ml NH_3 /Äther = 0,02 Mol NH_3). Bei 0° wird eine Lösung von 12 g (0,05 Mol 60) des N_2O_4 -Adduktes in Äther/Äthanol zugetropft und 3 h gerührt. Mit H_2O wird verdünnt, mit 2 N H_2SO_4 neutralisiert, mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt 61 aus (4,5 g), von 61 wird abgesaugt. Das Filtrat enthält die Z/E-Isomeren 62.2 und 62.1. Das Gemisch läßt sich durch präparative DC trennen (Kieselgel, Benzol/Petroläther = 3 : 1).

1. Fraktion: 62.1 (E-Isomere)

2. Fraktion: 62.2

NMR (CCl_4 δ (ppm) gegen TMS): 1,27 (s, 9 H), 3,97 (s, 4 H), 5,56 (s, 1 H),
6,97 (s, 1 H);

IR (Film, cm^{-1}): C=C-H: 3050; NO_2 : 1530, 1375.

Gemisch von 62.1 und 62.2 :

NMR (DMSO, δ (ppm) gegen TMS):

62.1: 1,14 (s, 9 H), 3,96 (m, 4 H), 5,62 (s, 1 H), 7,24 (s, 1 H);

62.2: 1,17 (s, 9 H), 3,84 (s, 4 H), 5,51 (s, 1 H), 7,18 (s, 1 H).

Zur Reaktivität von 62.1 und 62.2 s. I 16).

I 14c) ESR-Kopplungskonstanten $[G]$ des AR 62a in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität (Gewichts-% - H_2O).

LM ACN / H_2O	a^N	$a^H_{C_1}$	$a^H_{C_3}$	$a^H_{C(CH_3)_3}$
100/0	9,4	2,6	1,1	0,1
95/5	11,0	3,4	1,2	0,15
90/10	11,3	3,5	1,4	-

I 15) tert.-Butyl-glyoxaläthylenacetal 63

Bei der Darstellung von 62 nach Methode a) geht 63 als erste Fraktion bei der Destillation über. Kp_1 : 64-67°;

NMR (CCl_4 $\int$ (ppm) gegen TMS): 1,17 (s, 9 H), 3,93 (m, 4 H), 5,60 (s, 1 H);

IR (Film, cm^{-1}): C=O: 1720.

I 16) 1-Nitro-2-tert.-butyl-propenal 57

12 g des Substanzgemisches 62.1 und 62.2 werden in 100 ml 17%ige $HClO_4$ und 100 ml Dioxan gelöst und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Mit 200 ml H_2O wird verdünnt, mit Pentan extrahiert, mit $NaHCO_3$ neutral gewaschen, mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rest destilliert. Grün-gelbe Flüssigkeit vom Kp_2 : 75°; Ausbeute: 5,2 g, 40%;

NMR (CCl_4 $\int$ (ppm) gegen TMS): 1,3 (s, 9 H), 7,06 (s, 1 H), 9,50 (s, 1 H);

IR (Film, cm^{-1}): C=C-H: 3070, C=O: 1710, C=C: 1620, NO_2 : 1540, 1370.

Acetalspaltungen mit 0,5 N H_2SO_4 in Dioxan unter Rückfluß, mit 1 N H_2SO_4 in Dioxan bei Raumtemperatur, mit einem Gemisch Essigsäure/ H_2SO_4 bei Raumtemperatur waren erfolglos. Wird bei der Umsetzung mit 17%iger $HClO_4$ auf 40-50° erwärmt, entsteht 63 als Nebenprodukt.

Werden die Substanzen 62.1 und 62.2 getrennt hydrolysiert, entsteht der gleiche Aldehyd. Bei der Hydrolyse des Gemisches ist 62.1 nach 2 h, 62.2 nach 5 h zum Aldehyd umgesetzt.

I 17) Versuche zur Olefinierung von 57

57 wurde a) umgesetzt mit $(\phi_3\text{PCH}_3)_3\text{J}$ und NaOEt, b) $(\phi_3\text{PCH}_3)_3\text{Br}$ und NaOEt und c) $(\phi_3\text{PCH}_3)_3\text{Br}$ und $\phi\text{-Li}$.^{109, 112, 113} Die NMR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigen nicht das erwartete Kopplungsmuster der Vinylprotonen und bei ca. 7 ppm kein Signal für ein Proton, das in α -Position zu einer olefinischen Nitrogruppe steht. Die Reaktionsprodukte wurden daher nicht aufgearbeitet.

I 18) α -tert.-Butyl-styrol 68

89 g (0,5 Mol) des Carbinols 67 werden 3 h in 350 ml HMPT auf 220° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter I 9). Kp_{11} : 77° (Lit.¹²²): Kp_{15} : 88-92°); Ausbeute: 54 g, 67%.

Bei der Eliminierung von H_2O aus 91 mittels Jod^3 , Ameisensäure¹¹⁹, Acetylchlorid/Acetanhydrid¹¹⁹, entsteht das isomere 2,3-Dimethyl-3-phenyl-buten-1 in ca. 30% Ausbeute.

I 19) 1,2-Dibrom-1-tert.-butyl-1-(p-nitrophenyl)-äthan 70

In einem 100 ml-Dreihalskolben werden 12,8 g (0,04 Mol) 69 in 10 g Essigsäureanhydrid und 7 g Essigsäure auf -10° abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 5 g (0,08 Mol) konz. HNO_3 und 3 ml konz. H_2SO_4 zugetropft und 3 h nachgerührt. Das Reaktionsprodukt wird in Eiswasser gegossen, in Benzol aufgenommen, mit H_2O , NaHCO_3 , H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen. 70 fällt als schwach gelbe Kristalle aus, wenn der Rückstand mit Äthanol (abs.) verdünnt wird. Fp.: 114° (A).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NO}_2$ (MG: 365) ber.: C: 39,48 H: 4,14 N: 3,84 Br: 43,78
gef.: C: 39,61 H: 4,06 N: 3,81 Br: 43,4

NMR (CCl_4 δ (ppm) gegen TMS): 1,15 (s, 9 H), 4,13 (AB, 1 H, $J = 12$ Hz),
4,57 (AB, 1 H, $J = 12$ Hz), 7,44 (AA' BB', 2 H, $J = 9$ Hz), 8,42 (AA' BB',
2 H, $J = 9$ Hz);

IR (KBr, cm^{-1}): NO_2 : 1525 (breit), 1350 (breit).

Wird 69 in Ac_2O / A_2OH gelöst und mit HNO_3 oder Nitriersäure bei Raumtemperatur versetzt, tritt Zersetzung ein. Wenn 69 in HNO_3 bei 0° ¹²⁰⁾ eingetragen wird, tritt ebenfalls Zersetzung ein; 69 erhält man zurück, wenn es in eine Lösung von HNO_3 in Ac_2O / A_2OH bei 0 bis -5° eingetragen wird ¹²¹⁾. Die Nitrierung mit NO_2BF_4 ¹²³⁾ in ACN bei Raumtemperatur und unter Rückfluß ergaben 69 und Zersetzungsprodukte.

I 20) p-Nitro- α -tert.-butyl-styrol 66

3,7 g (10 mMol) 70 werden mit 6,64 g (40 mMol) KJ ¹²⁴⁾ und 6,3 g (40 mMol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 40 ml Äthanol/ H_2O (3 : 1) 3 h unter Rückfluß erwärmt. Mit Benzol wird verdünnt, vom Bodensatz abfiltriert, die wäßrige Phase mit Benzol extrahiert, die org. Phase mit wenig H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das LM abgezogen. 66 kristallisiert in schwach gelben Kristallen vom Fp. $44-45^\circ$ (A). Die Umsetzung bei Raumtemperatur war erfolglos.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (MG: 205) ber.: C: 70,22 H: 7,37 N: 6,82

gef.: C: 69,63 H: 7,34 N: 6,53

NMR (CCl_4 δ (ppm) gegen TMS): 1,13 (s, 9 H), 4,76 (d, 1 H, J = 1 Hz),
5,23 (d, 1 H, J = 1 Hz), 6,81 (AA' BB', 2 H, J = 9 Hz), 8,49 (AA' BB',
2 H, J = 9 Hz);

IR (KBr, cm^{-1}): =CH: 3080, C=C: 1630, arom.: 1600, NO_2 : 1520, 1350.

Die Nitrierung von 67 mit HNO_3 bei -10° ¹²⁶⁾ führte nicht zu 66.

I 21.1) Umsetzungen von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-acetophenon mit Grignard-Reagenzien.

Allgemeine Arbeitsvorschrift am Beispiel 75.

In 30 ml THF mit 4,9 g (0,2 Mol) Mg wird so lange CH_3Br eingeleitet, bis alles Mg abreagiert ist. 11,6 g (0,04 Mol) 74 in 20 ml THF werden zugetropft und 1 h bei leichtem Erwärmen nachgerührt. Nach der Hydrolyse mit Eis wird mit H_2O neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem festen Rest kann 75 durch Umkristallisieren aus Hexan in Form leicht bläulicher Kristalle von Fp. 114° erhalten werden.

War die Umsetzung mit der Grignard-Verbindung erfolglos, wurde mit der entsprechenden Lithiumverbindung umgesetzt. In der Tabelle 16 sind die dargestellten Carbinole aufgeführt und die Darstellungsmethode mit Mg oder Li gekennzeichnet.

I 21.2) Dehydratisierung der Carbinole

Allgemeine Arbeitsvorschrift am Beispiel 72.

5 g (0,016 Mol) 75 werden in 10 ml HMPT 3 h auf 220° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter I 9).

Das schwarze Reaktionsprodukt wird über eine Säule mit Kieselgel (Laufmittel: Petroläther (60-70)) gereinigt. 72 wird als erste Fraktion eluiert, das Lösungsmittel wird abgesaugt und aus Methanol oder CCl₄ umkristallisiert. Fp.: 40°.

Die so dargestellten 4-Vinylphenole sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Die Hydratisierung mit KHSO₄ wurde nicht versucht¹²⁸⁾ und ebenso die Darstellungsmethode für 4-Vinylphenole aus Chinonmethiden, wegen der schwer zugänglichen Ausgangsmaterialien¹²⁹⁾.

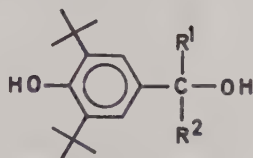
I 22) Umsetzungen von ---NO mit LiC(R)=CH_2

Die Lithiumverbindungen R=CH_3 (11), $\text{C(CH}_3)_3$ (27) und C_6H_5 (31) werden wie bei der Darstellung der Oxalsäurediester hergestellt. Eingesetzt werden 10 mMol Li in 5 ml Äther und 5 mMol Bromolefin in 10 ml Äther. Unter Lichtausschluß wird eine Lösung von ---NO (5 mMol) in 5 ml Äther zugetropft und 30 min nachgeführt.

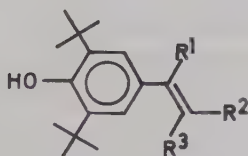
Zur Aufarbeitung wird mit Eiswasser hydrolysiert, die org. Phase mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Tabelle 16: NMR-Daten der dargestellten Phenolcarbinole (δ [ppm] gegen TMS)

Tabelle 17: NMR-Daten der dargestellten Vinylphenole (δ [ppm] gegen TMS)
J [Hz]



R ¹	R ²	Methode	R ¹	R ²	J	C-OH	+	-OH	Aryl
+	CH ₃	Mg	0,87	1,53		1,17	1,42	4,41	7,06
+	CH ₂ CH ₃	Li	0,85				1,43	4,9	7,0
CH ₃	CH ₃	Mg	1,46	1,46			1,43	4,94	7,15
CH ₃	CH ₂ CH ₃	Mg	0,8 (t)	1,75 (q)	7		1,42	5,0	7,2
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Mg	1,8	0,75 (d)	3		1,43	4,96	7,13
				0,78 (d)	3				



R ¹	R ²	R ³	R ¹	R ²	R ³	J	+	-OH	Aryl
+	H	H	1,08	4,67 (d)	5,05(d)	2,4	1,42	4,9	6,8
+	CH ₃	H	1,02	1,27(d)	5,5(q)	7	1,42	4,86	6,6
CH ₃	H	H ¹²⁹⁾	1,47(m)	4,82(m)	5,06(m)		1,42	4,95	7,06
CH ₃	CH ₃	H	1,96(m)	1,3(m)	5,4(m)		1,45	4,9	6,8

Literaturverzeichnis

- 1) H.M.McConnell, J.Chem.Phys., 24, 632, 764 (1956)
- 2) A.Berndt, Tetrahedron Lett., 5251 (1969)
- 3) A.Berndt, Tetrahedron, 25, 37 (1969)
- 4) M.Simonetta, S.Winstein, J.Am.Chem.Soc., 76, 18 (1954)
- 5) G.A.Russell, G.W.Holland, K.Y.Chang, J.Am.Chem.Soc., 89, 6629 (1967)
- 6) H.Lemaire, A.Rassat, P.Rey, Chem.Phys.Letters, 2, 573 (1968)
- 7) G.R.Underwood, V.L.Vogel, J.A.Iorio, Mol.Phys., 25, 1093 (1973)
a) siehe dort zitierte Literatur
- 8) H.Wynberg, A. de Groot, D.W.Davies, Tetrahedron Lett., 1083 (1963)
- 9) A.Berndt, Tetrahedron Lett., 177 (1970)
- 10) K.Schreiner, A.Berndt, Angew.Chem., 86, 131 (1974)
- 11) G.D.Mendenhall, K.U.Ingold, J.Am.Chem.Soc., 95, 3422 (1973)
- 12) K.H.Wieser, Diplomarbeit, Marburg 1972
- 13) E.A.Braude, J.Chem.Soc., 3333 (1956)
- 14) D.Griller, K.U.Ingold, J.Am.Chem.Soc., 95, 6459 (1973)
- 15) K.Scheffler, H.B.Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York 1970
a) 39 b) 226, 323, c) 360, 223, d) 443
- 16) F.Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, 1967,
a) 15, b) 166
- 17) K.Schreiner, Dissertation, Marburg 1974
- 18) R.W.Fessenden, R.H.Schuler, J.Chem.Phys., 39, 2147 (1963)
- 19) H.Lemaire, A.Rassat, P.Servov-Gavin, G.Berthier, J.Chem.Phys., 49, 1247
(1962)
- 20) E.A.Braude, J.A.Coles, J.Chem.Soc., 2014 (1950)
- 21) E.A.Braude, W.F.Forbes, J.Chem.Soc., 1755 (1951)
- 22) L.K.Montgomery, A.O.Clouse, A.M.Crelier, L.E.Applegate, J.Am.Chem.Soc.,
89, 3453 (1967)
- 23) A.S.Dreiding, R.J.Pratt, J.Am.Chem.Soc., 76, 1902 (1954)
- 24) F.G.Brodwell, P.S.Landis, J.Am.Chem.Soc., 79, 1593 (1957)
- 25) Bothmer-By,A,J.Am.Chem.Soc., 84, 743 (1962) NMR-Daten

- 26a) J.H.Richards, W.F.Beach, J.Org.Chem., 26, 623 (1961)
b) G.J.Martin, M.L.Martin, J.Organomet.Chem., 2, 380 (1964)
- 27) N.W.K.Chiu, T.S.Sorensen, Cand.J.Chem., 51, 2776 (1973)
- 28) H.Hunziker, R.Meyer, H.H.Günthard, Helv.Chim.Acta, 49, 497 (1966)
- 29) F.Markuza, G.Melloni, G.Modena, Tetrahedron Lett., 413 (1974)
- 30) W.L.Collier, G.S.Macomber, J.Org.Chem., 38, 1367 (1973)
- 31) W.Taylor, J.Chem.Soc., 343 (1937), J.Chem.Soc., 1795,1801 (1928)
- 32) A.Rassat, P.Rey, Tetrahedron, 29, 2845 (1973)
- 33) D.H.Levy, R.J.Myers, J.Chem.Phys., 41, 1062 (1964)
44, 4177 (1966)
- 34) A.R.Buick, T.J.Kemp, T.J.Stone, J.Phys.Chem., 74, 3439 (1970)
- 35) L.M.Stock, P.E.Young, J.Am.Chem.Soc., 94, 7686 (1972)
- 36) A.Gamba, V.Malatesta, G.Morosi, M.Simonetta, J.Phys.Chem., 76, 3960 (1972)
- 37) I.H.Elson, T.J.Kemp, D.Greatorex, H.D.Jenkins; J.Chem.Soc., Faraday II, 69, 665 (1973)
- 38) I.H.Elson, T.J.Kemp, J.Chem.Soc. Faraday II, 69, 1403 (1973)
- 39) M.Simic, P.Neta, E.Hayon, J.Phys.Chem., 77, 2262 (1973)
- 40) D.M.Camaioni, H.F.Walter, J.F.Jordan, D.W.Pratt, J.Am.Chem.Soc., 95, 7978 (1973)
- 41) D.J.Edge, J.K.Kochi, J.Am.Chem.Soc., 94, 7695 (1972)
- 42) M.Barzaghi, A.Gamba, G.Morosi, M.Simonetta, J.Phys.Chem., 78, 49 (1974)
- 43) A.R.Forrester, S.P.Hepburn, J.Chem.Soc., (C), 3322 (1971)
- 44) D.J.Edge, J.K.Kochi, J.Am.Chem.Soc., 94, 6485 (1972)
- 45) R.B.Sleight, L.H.Sutchiffe, Trans.Faraday Soc., 67, 2195 (1971)
- 46) G.R.Underwood, R.S.Givens, J.Am.Chem.Soc., 90, 3713 (1968)
- 47) Y.Ellinger, A.Rassat, R.Subra, G.Berthier, J.Am.Chem.Soc., 95, 2373 (1973)
- 48) in Zusammenarbeit: A.Schweig, G.Lauer, FB.Physik.Chemie, Marburg
- 49) G.R.Luckhurst, J.N.Ockwell, Tetrahedron Lett., 4123 (1968)
- 50) H.Lemaire, R.Ramasseul, A.Rassat, Mol.Phys., 8, 557 (1964)
- 51) A.Berndt, Tetrahedron Lett., 5439 (1968)
- 52a) J.K.Kochi, P.J.Krusic, D.R.Eaton, J.Am.Chem.Soc., 91, 1879 (1969)
- 52b) Kuang S.Chen, D.J.Edge, J.K.Kochi, J.Am.Chem.Soc., 95, 7036 (1973)
- 53) J.K.Kochi, P.J.Krusic, J.Am.Chem.Soc., 90, 7157 (1968)
- 54) C.Heller, H.M.McConnell, J.Chem.Phys., 32, 1535 (1960)
- 55) F.T.Storm, G.A.Russell, R.Konaka, J.Chem.Phys., 42, 2033 (1965)

- 56) W.A. Forbes, P.D. Sullivan, H.M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2705 (1967)
- 57) K.H. Wieser, Dissertation, Marburg 1974
- 58) G. Edgar, G. Calingaert, R.E. Marker, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1486 (1929)
- 59) B.N. Blackett, J.M. Coxon, M.P. Hartshorn, K.F. Richards, *Aust. J. Chem.*, 23, 2077 (1970)
- 60) R.S. Monson, *Tetrahedron Lett.*, 567 (1971)
R.S. Monson, D.N. Priest, *J. Org. Chem.*, 36, 3826 (1971)
- 61) J.S. Lomas, D.S. Sagatys, J.-E. Dubois, *Tetrahedron Lett.*, 165 (1972)
- 62) A. Berndt, *Angew. Chem.*, 79, 240 (1967)
- 63) D.H. Geske, J.L. Ragle, M.A. Bambenek, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 987 (1964)
- 64) P. Ludwig, T. Layloff, R.N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4568 (1964)
- 65) A.D. McLachlan, *Mol. Phys.*, 1, 233 (1958)
- 66) J.W. Bird, D.G. Diaper, *Can. J. Chem.*, 47, 145 (1969)
- 67) A. Hasner, J.F. Kopp, G.J. Kent, *J. Org. Chem.*, 34, 2628 (1969)
- 68a) D. Craig, J.J. Shipman, R.B. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2885 (1961)
b) H. Normant, *Angew. Chem.*, 67, 760 (1955)
c) L.F. Rogulewa, V.A. Tsitoklitsev, *Zhur. Obshehei Chem.*, 30, 2298 (1960)
d) J.N. Nazarov, A.J. Kusnetsova, N.V. Kusnetsov, *Zhur. Oshehei Chem.*, 25, 88 (1955) *C.A.* 50, 1625c
- 69) H.D. Paldeken, *Aliphat. Nitroverb.*, Houben-Weyl 10/1, 33
- 70) E.E. van Tamelen, T.H. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6129 (1971)
- 71) M.B. Green, W.J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.*, 3262 (1957)
- 72) N. Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6562 (1957)
- 73) R.T. Major, H.J. Hess, *J. Org. Chem.*, 23, 1563 (1958)
- 74) N. Kornblum, W.J. Jones, G.J. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4113 (1959)
- 75) H.R. Nace, J.J. Mongale, *J. Org. Chem.*, 24, 1792 (1959)
- 76) I.M. Hunsberger, J.M. Tien, *Chem. and Ind.*, 88 (1959)
- 77) B. Ganem, R.J. Boeckman jr., *Tetrahedron Lett.*, 917 (1974)
- 78) A. Tench, P. Coppens, *J. Phys. Chem.*, 67, 1378 (1963)
- 79) D. Seebach, B.W. Erickson, G. Singh, *J. Org. Chem.*, 31, 4303 (1966)
- 80) J.B. Conant, W.R. Kirner, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 232 (1924)
- 81) T.M. McKinney, D.H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2806 (1967)
- 82) P.L. Kolker, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 4518 (1963)

- 83) T.J.Stone, W.A.Waters, Proc. Chem.Soc., 2531 (1962)
J.Chem.Soc., 213 (1964)
- 84) K.Hausser, J.C.Jochims, H.Brunner, Mol.Phys., 10, 253 (1966)
- 85) J.Pannell, Chem.Ind. (London), 1797 (1962)
- 86) K.Scheffler, Z.Elektrochem., 65, 439 (1961)
- 87) W.Huysmans, W.A.Waters, J.Chem.Soc., B, 1047 (1966)
J.Chem.Soc., B, 1163 (1967)
- 88) L.Gilbert, R.W.Kreilich, J.Chem.Phys., 48, 3377 (1968)
- 89) R.W.Kreilich, J.Am.Chem.Soc., 88, 5284 (1966)
- 90) T.Matsuura, A.Nishinaga, H.Calmmann, J.Org.Chem., 27, 3620 (1962)
- 91) J.A.Russell, J.Holland, K.Y.Chang, Z.H.Zalkow, Tetrahedron Lett., 1955
(1967)
- 92a) W.Ahrens, Diplomarbeit, Marburg 1973
- 92b) W.Ahrens, Dissertation, Marburg, in Vorbereitung
- 93) C.M.Camaggi, R.J.Holman, M.J.Perkins, J.Chem.Soc., Perkin II, 501 (1972)
- 94) E.G.Janzen, Topics in Stereochemistry, 6, 179 (1971)
- 95) K.Marayuma, Bull.Chem.Soc.Jap., 37, 1013 (1964)
- 96) A.R.Forrester, J.M.Hay, R.H.Thomson, "Organic Chemistry of Stable Free Radicals", Academic Press, London, 1968, a) S. 231, b) S. 202
- 97) G.M.Coppinger, J.D.Swalen, J.Am.Chem.Soc., 83, 4900 (1961)
- 98) H.J.Jakobsen, T.E.Petersen, K.Torssell, Tetrahedron Lett., 2913 (1971)
- 99) H.G.Aurich, H.Forster, A.Lotz, W.Weiß, Chem.Ber., 106, 2832 (1973)
- 100) J.A.Pedersen, K.Torssell, Acta Chem.Scand., 25, 3151 (1971)
- 101) H.Lemaire, Y.Marechal, R.Ramasseul, A.Rassat, Bull.Soc.Chim.Fr.,
372 (1965)
- 102) G.Barbarella, A.Rassat, Bull.Soc.Chim.Fr., 2378 (1969)
- 103) A.Calder, A.R.Forrester, J.W.Emsley, G.D.Luckhurst, R.A.Storey, Mol.Phys.,
18, 481 (1970)
- 104) D.Seyferth, H.M.Cohen, J.Organometall.Chem., 1, 15 (1963)
- 105) A.F.Brisov, N.N.Novikov, Izvest.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk 1957,
1258; C.A. 52, 6238 f
- 106) F.G.Bainbridge, J.Chem.Soc., 105, 2294 (1914)
- 107) Jackman, L., J.Chem.Soc., 2881 (1960)
- 108) J.Hoffman, J.Org.Chem., 22, 1747 (1957)
- 109) H.Gilman, J.W.Morton, Org.Reactions, 8, 286 (1954)
G.Wittig, Angew.Chem., 53, 242 (1940)

- 110) G.Tsatsas, Ann.Chim., 1, 342 (1946), C.A. 41, 3073 e; CS₂ durch CCl₄ ersetzt.
- 111) B.B.Corson, H.F.Thiefenthal, G.R.Atwood, W.J.Heintzelmann, W.L.Reilly, J.Org.Chem., 21, 584 (1956)
- 112) G.Wittig, U.Schöllkopf, Chem.Ber., 87, 1318 (1954)
- 113) U.Schöllkopf, Angew.Chem., 71, 260 (1959)
- 114) M.S.Newmann, F.W.Hekel, J.Org.Chem., 34, 3604 (1969)
- 115) M.S.Newmann, A.Arkell, T.Fukunaga, J.Am.Chem.Soc., 82, 2498 (1960)
- 116) N.Kornblum, J.Am.Chem.Soc., 88, 865 (1966)
- 117) J.A. van Allan, Org.Synth., Coll.Vol., 4, 21 (1963)
- 118) G.Willfang, Chem.Ber., 74B, 145 (1941)
- 119) Ramart-Lucas, Ann.Chim.Phys., 8, 30,382 (1913)
- 120) K.H.Slotta, W.Altner, Chem.Ber., 64, 1516 (1931)
- 121) F.L.Foreman, S.M.McElvain, J.Am.Chem.Soc., 62, 1436 (1940)
- 122) siehe 110)
- 123) S.J.Kuhn, G.A.Olah, J.Am.Chem.Soc., 83, 4570 (1961)
- 124) C.F. van Duin, Rec., 45, 347 (1926); J.Am.Chem.Soc., 47, 585 (1925)
- 125) R.Stroh, Houben-Weyl, 5/4, 727
- 126) UdSSR P 128011 (1959) P.M.Kochergin, L.S.Blinova, C.A. 55, 3524b (1961)
- 127) H.Regenstein, A.Berndt, Angew.Chem., 86, 132 (1974)
- 128) D.Braun, R.J.Faust, B.Meier, Angew.Chem., 80, 407 (1968)
- 129) D.Braun, B.Meier, Angew.Chem., 83, 617 (1971)

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Berndt

unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstand, danke ich an dieser Stelle für seinen wertvollen Rat und die ständige, freundliche Hilfe während der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 31.8.1943 wurde ich in Cammin / Rostock als Sohn des Forstmeisters Eckart Regenstein und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Armbruster, geboren. Während meiner Schulzeit besuchte ich folgende Schulen:

- 1950-59 Grund- und Mittelschule in Müß/Schwerin und Grabow/Meckl.
- 1959 verließ ich mit meinen Eltern die DDR
- 1960-61 Aufbaugymnasium Petershagen/Minden
- 1961-62 Winfriedschule in Fulda
- 1962-65 Gymnasium Lauterbach/Hessen, an dem ich das Abitur bestand.

Im Sommersemester 1965 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg. Im April 1967 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vor- und im März 1970 die -Hauptprüfung. Meine Diplomarbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.A.Berndt vom Mai 1970 bis Juni 1971 am Institut für Organische Chemie der Philipps-Universität Marburg an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit vom September 1971 bis März 1974. Vom September 1970 bis Mai 1971 war ich wissenschaftliche Hilfskraft und seit Juni 1971 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Baer, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Kamke, Karlson, Kirmse, Klamberg, Klingenberg, Madelung, Mahr, Musso, Nöth, Perst, Pfeil, Reichardt, Ringsdorf, Schäfer, G.Schmid, P.Schmidt, Schweig, Starke, Seelig, Vogell, Wendt.

